

СИНТЕТИЧЕН НАНО-ШПИНЕЛЕН КЕРАМИЧЕН ПРАХ

Михаил Дойнов, Цветан Димитров*, Драгостин Маринов*

Лукойл Нефтохим Бургас АД, 8014, България, гр. Бургас

**РУ "Ангел Кънчев"- Филиал Разград, 7200, България,*

гр. Разград, бул. "Априлско въстание" № 47 п.к. 110

SYNTHETIC NANO-SPINEL CERAMIC POWDER

Mihail Doynov, Tsvetan Dimitrov, Dragostin Marinov

RU "Angel Kanchev", Branch Razgrad, 7200 Bulgaria, Razgrad,

Bul. "Aprilsko Vastanie" 3, p.b. 110, e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

** LUKOIL Neftochim Burgas Co, 8014 Burgas, Bulgaria*

ABSTRACT

Of dropping guard layer reactor in the presence of saccharide were synthesized ceramic pigments with particle sizes of nanoscale field - 250 - 700 nm. The technology used allows to be added to the output shiht, extra pure oxides or salts of chromophore elements for adjusting color. Main Round - gaanit, is established by X-ray analysis. Particle size is established by electron microscopy.

Key words: pigment, colour, ceramic, gahnite, spinel.

ВЪВЕДЕНИЕ

Основен компонент на замърсяването на околната среда и нарушаване на екологичното равновесие е получаването на опасни вещества и отпадъци. Това ориентира научните изследвания в посока към намиране на нови технологии и методи за тяхното оползотворяване.

Съгласно заложените стратегически цели по Националната програма за управление на дейностите по отпадъците за периода 2009-2013г. се цели подобряване управлението на отпадъците, водещо до намаляване замърсяването на компонентите на околната среда – въздух, води, почви, флора, фауна и др. и намаляване риска за човешкото здраве. Тази програма стимулира увеличаване на количеството рециклирани и оползотворявани отпадъци – към тази цел основните приоритети са: създаване на нови методи за рециклиране и оползотворяване на отпадъците в керамични пигменти и материали . [1-3]

Целта на дадената работа е изследване и охарактеризиране на отпадък от инсталация за изгаряне на твърди и тежки остатъци (ИТТО), както и използването на този отпадък при синтеза на керамични пигменти.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Суровини и метод на синтез

Съставът на шихтата за синтез на керамични пигменти от промишлен отпадък (гард слой на реактор) се изчислява и съставя на база химичния състав на отпадъка. Към него се добавят чисти оксиди за да се синтезират химически стабилни съединения. Минерализатор не се използва. Към шихти за синтез на керамични пигменти с номера 4-6 е добавен захарид, който да играе ролята на органична свързка при синтеза. Целта е да се проследи неговото влияние върху процесите на минералообразуване при процеса на накаливане.

Количествата от материалите по рецептата за 100g шихта се претеглят на везни с точност до 0,1g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница за 4h на сухо.

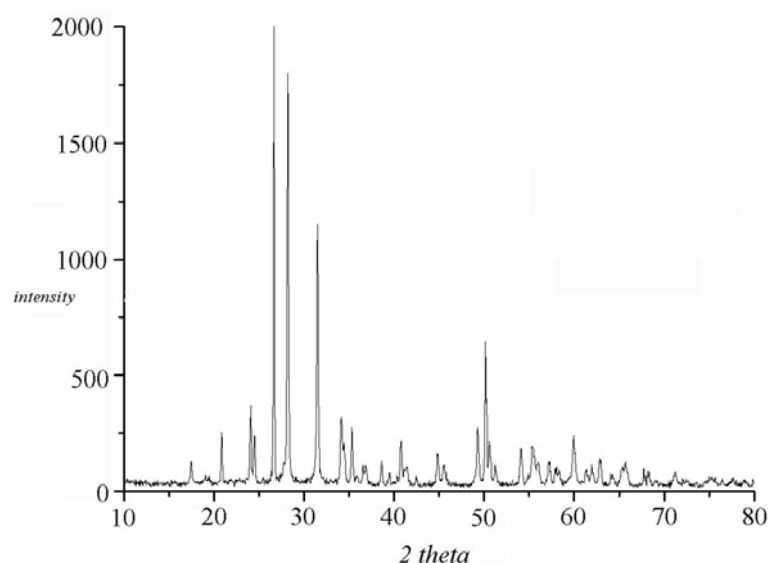
Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване 300-400°C/час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2h. Пигментите бяха изпечени при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C.

Съставени са шехти с 50, 60 и 70% отпадък, като към шехти с номера 4, 5 и 6 е добавен захарид в количество 10 мас. % над 100% спрямо състава на шехтата и тези проби са допълнително хомогенизирани в ахатов хават с C₂H₅OH. Тези количества отпадък съответстват на стехиометричните, като към тях се добавят чисти оксиди – MgO, ZrO₂.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

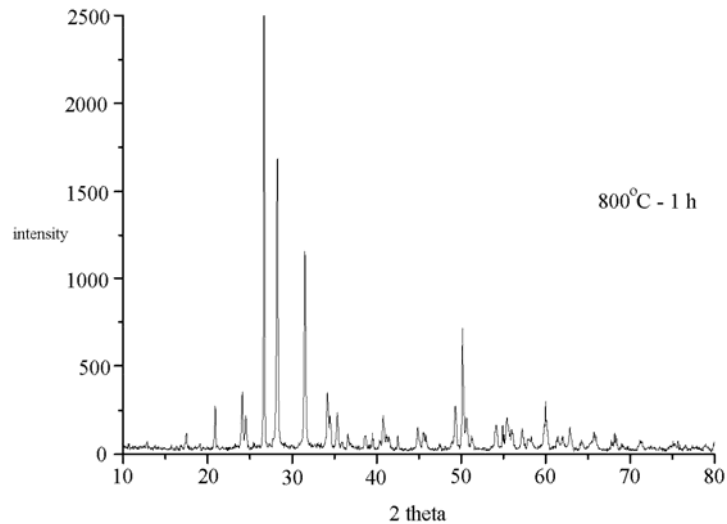
Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при Cu K_α излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80°. Дифрактограмите на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг.1 и фиг.2.



Фиг.1 Рентгенограма на керамични пигменти (1-2) 1000°C – 2h

При синтезираните пигменти без минерализатор основната фаза – шпинел започва да се синтезира при 900°C – 2h, като при 1000°C имаме стабилен цвят на пигмента и пълни превръщане на наличния γ -Al₂O₃ от отпадния катализатор в шпинел – MgAl₂O₄ и CoAl₂O₄.



Фиг.2 Рентгенограма на керамични пигменти (4-6)

Количеството SiO_2 , което е около 18-20% в отпадъка преминава частично в циркон ZrSiO_4 , като се предполага, че пълното свързване ще е при 1200°C и задръжка от 2h.

От фиг. 2 се вижда, че синтеза на основната фаза шпинели започва още при $800^\circ\text{C} - 2\text{h}$, като при $900^\circ\text{C} - 2\text{h}$ вече имаме пълно превръщане на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в MgAl_2O_4 и CoAl_2O_4 . По ниската температура на синтез се дължи на условието на смесване, създадено при процеса на изгаряне на захарида. Този процес представлява кипене на молекулите на захарида и създаване на условия за смесване на молекулно ниво на изходните компоненти от състава на отпадъка и допълнително внесените чисти оксиди. Смесването започва още при 100°C и завършва с пълното изгаряне на захарта при 180°C . Индексите на дифрактограмите са представени в табл. 1.

Табл.1 Междуплоскостни разстояния (d), интензитет (I/I_1) и осн. фаза на пигментите

Проба	d, nm	I/I_1 (0 – 2000)	Фаза
1 (1000 °C-1 h)	0.332	2000	Solid solution***
	0.330	1650	Zrn**
	0.288	1200	Solid solution
	0.182	600	Sp*
	0.252	350	Sp
	0.361	400	Solid solution
	0.443	320	Zrn
	0.155	300	Sp
4 (700 °C-1 h)	0.331	1900	Zrn
	0.320	1710	Solid solution
	0.286	1300	Solid solution
	0.181	440	Sp
	0.361	340	Sp
	0.250	330	Zrn
	0.154	200	Sp
	0.234	180	Zrn

* Sp – шпинел; ** Zrn – циркон; *** Solid solution – твърд разтвор

Полученият керамичен пигмент е със светлосин цвят. Той е приятен и подходящ за оцветяване на санитарна керамика. Не губи масата си при корозионна проба с оцетна киселина за 4h.

Данните от дифрактограмите показват, че не е останал свободен оксид на тежките метали. Цялото количество се е свързало в твърди разтвори или шпинел. Твърдите разтвори са между циркон и шпинел и са от вида: $ZrSiO_4$ - $MgAl_2O_4$ - $NiAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$; $(Zr, Mg)Al_2O_4$; $(Mg, Co)Al_2O_4$; $(Ni, Co)Al_2O_4$; $(Mg, Ni)Al_2O_4$; $(Zr, Co, Ni)ZrO_4$. Именно тези твърди разтвори определят цвета на синтезирания керамичен пигмент. Масите без захарид се превръщат напълно в пигмент при $1000^\circ C$ - 2h, докато при тези третирани със захарид приключва още при $700^\circ C$ - 2h. При $1000^\circ C$ - 2h на масите третирани със захарид се наблюдава «препичане», увеличаване количеството на циркон и намаляване количеството на твърдите разтвори. Наблюдава се и изсветляване на цвета, което се дължи на капсуловането на повече хромофорни йони в структурата на циркона. При количествен анализ, извършен по метода на вътрешния стандарт, се установява нарастване на циркон с 20 % при $1000^\circ C$ - 2h в сравнение със $700^\circ C$ - 2h.

Измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системата CIELab се определят цветове не само на керамични пигменти, но и на други продукти като вино. Тази система е универсална поради широкото си приложение.

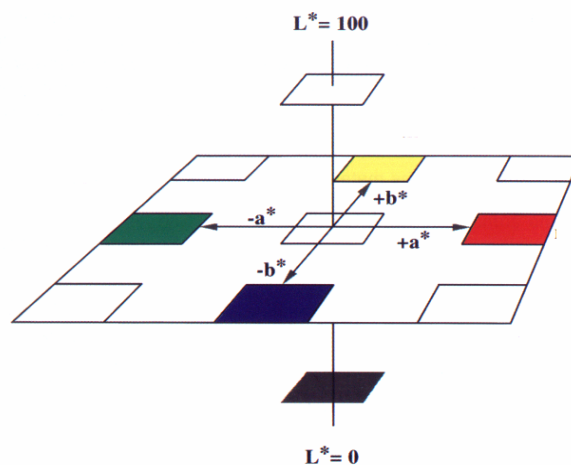
Цветът на шпинелните пигменти е определен с цветен конвертор (компютърна програма) по цветовите системи sRGB и CIELab чрез тинтометър RT100 на фирмата Lovibond. За определяне наименованията на цветовете е използван цветови каталог.

В системата МКО 1931 цветовете параметри x и y показват съответно: x - количество червен цвят, y - количество зелен цвят, а z може да се изчисли по уравнение.

В системата CIELab цветовете координати са съответно:

- L^* - яркост, $L^*=0$ - черен цвят, $L^*=100$ - бял цвят
- a^* - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- b^* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.3



Фиг.3 Цветовото пространство на система CIELab

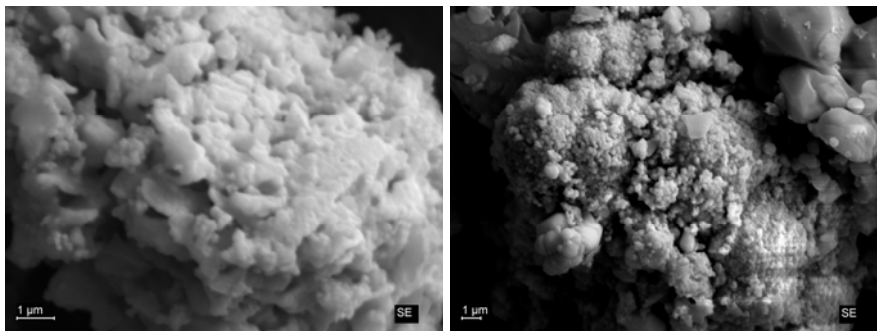
Табл. 2 Цветови характеристики на синтезираните пигменти

№	L^*	a^*	b^*	x	y	z
1	78,33	-4,15	24,24	49,44	53,78	87,58
2	81,54	-4,90	22,99	54,41	59,45	93,72
3	79,91	-3,61	16,38	52,20	56,53	80,55
4	95,92	-0,04	1,71	85,14	89,82	93,87
5	97,75	-0,41	-1,91	89,18	94,29	98,28
6	50,93	-0,41	-1,21	18,14	19,21	21,28

Електронно - микроскопско изследване на пигментите

Електронната микроскопия е метод за непосредствено изучаване на структурата на изследваните образци. За целта бе подложен едностъпален метод за приготвяне на реплика. Тя се получава чрез отлагане на тънък филм от даден материал върху образеца, след което филмът реплика се отделя от повърхността и се наблюдава на електронен микроскоп.

Пробите са наблюдавани на трансмисионен електронен микроскоп - ЕМ - 400, PHILIPS. Частиците са непрозрачни за електронния сноп и от направените снимки могат да се направят заключения само за формата и размерите на кристалите, както и за тяхната склонност към агрегация. На фиг. 4 са представени микрофотографиите на синтезираните пигменти.



1-800°C – 2h 2-800°C – 2h

Фиг. 4 Микрофотографии на пигменти с участието на отпадни катализатори

От фигурата се вижда, че пробата е полидисперсна и се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 250 – 400 nm и между 500-700 nm.

ИЗВОДИ

Синтезирани са керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане с използване на отпадни катализатори, основните фази са циркон и шпинели. Използван е захарид в процеса на синтез, което оказва благоприятно влияние върху процеса на синтез на основната фаза и той приключва още при 800°C. Синтезираните пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог. ДДВУ02/32 -2010 към НФНИ, за което авторите изказват благодарност.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerasimov E, et al., Ceramic technology, Sarasvati, Sofia, 2003, 261 – 266
2. Trojan R., Zircon ceramic pigments, Sb.Veb.Pr., 1991, 55, 181-209.
3. Monros G., J. Badenes, S. Meseguer, M. Llusar, A. Marti, C. Gargori, M. Tena, Doping and synthesis method effect on zirconium silicate conductivity, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2006, 45, 212-217