

НОВ КЕРАМИЧЕН ПИГМЕНТ ОТ ОТПАДЪК

Цветан Димитров, Михаил Дойнов*, Георги Георгиев

*РУ "Ангел Кънчев"- Филиал Разград, 7200, България, гр. Разград,
бул. "Априлско въстание" № 47 п.к. 110*

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

NEW CERAMIC PIGMENTS FROM WASTE

Tzvetan Dimitrov, Mihail Doynov, Miluvka Stancheva

*RU "Angel Kanchev", Branch Razgrad, 7200 Bulgaria, Razgrad,
Bul. "Aprilsko Vastanie" 3, p.b. 110, e-mail: tz_dimitrov@abv.bg*

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

ABSTRACT

Of industrial waste - a final product of combustion of heavy and solid waste and clean raw materials, ceramic pigments were synthesized by white, blue and brown. Pigment is synthesized at 800 ° C - 1 h and there. Color coefficients are otredezeni with Tintometar, RT 100, Lovibond, and the main stages - with rentgenofazov analysis. They are: zircon, spinel and small amount Bagdadit, formed due to the presence of Ca in the composition of output shihta coming from the waste. The pigments are characterized with the help of Infra-red spectroscopy. Having defined the characteristic absorption bands of the main phases.

Key words: *industrial waste, spinel, pigment, color setting.*

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. Тази програма стимулира увеличаване на количеството рециклирани и оползотворявани отпадъци чрез създаване на нови методи за рециклиране и оползотворяване на отпадъците.

В нефтопреработвателните предприятия се използват много катализатори в процесите като каталитичен крекинг, каталитичен реформинг, хидроочистване (хидрообезсерване), а също и при производството на нефтохимикали свързани с процесите на деалкилиране. Известни са три типа катализатори за каталитичен крекинг, които представляват природни активирани алумосиликати, синтетични аморфни алумосиликати и синтетични кристални алумосиликати.

За керамичните пигменти най-важното изискване е да са устойчиви при високите температури, използвани в силикатната промишленост. Пигментите не трябва да реагират със своите носители (масите, ангобите, глазури и керамичните бои).[1-3]

Цирконовите пигменти са сравнително нови, но вече едни от най-разпространените и най-перспективни керамични пигменти. Поради отличната им устойчивост на разтваряне в стопени глазури, цирконовите пигменти намират широко приложение и днес се смята, че около 50% от общото количество пигменти използвани в керамичната промишленост се пада на тях. [4-6]

ЕКСПЕРИМЕНТ**Суровини и метод на синтез**

Като изходна суровина - отпадък е използван отпадък от инсталация за изгаряне на твърди и тежки остатъци (ИТГО) в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас АД. Установеният химичен състав е даден в табл. 1.

Табл. 1 Оксиден състав на продукт от инсталация ИТГО (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	Остатък
45,00	19,00	8,00	1,00	2,00	3,00	12,00	0,90	0,60	1,00	1,50	6,00

Самият процес на изгаряне протича при температура 700 – 900°C, като след изгарянето финните частички прах се улавят във воден скрубер, утаяват се и се извеждат в бункер за изсушаване. След това се депонират в специални депа. Преди години този неизбежен отпадък се е използвал като опоснител на изходната смес при производството на тухли, но след 1990 година се депонира.

Повишеното съдържание на SiO₂ и Al₂O₃, както и наличието на по-малки количества Na₂O, K₂O, MgO и MnO са благоприятни като минералообразуватели, но недостатъчни за синтез на керамични пигменти със стабилен цвят. Това налага да се добави чист компонент за осъществяване на синтез на стабилно съединение. Като такъв сме избрали ZrCl₄.

Метод за синтез на керамичен пигмент.

Керамичните пигменти са синтезирани по технологията на твърдофазовия синтез. Той се отличава с изключителна простота на операциите по подготовка на изходната шихта. Изходните суровини се претеглят на техническа везна с точност 0,1 грама. Рецептурния състав на изходните маси е даден в табл. 2

Табл. 2 Рецептурен състав за синтез на керамични пигменти

Шихта №	Отпадък ИТГО	ZrCl ₄	Сума
1	59.49	40.51	100.00
2	58.20	41.80	100.00
3*	58.20	41.80	100.00
4	52.51	47.49	100.00
5	50.46	49.54	100.00
6*	50.46	49.54	100.00

* Допълнително хомогенизирани с етилов алкохол – C₂H₅OH

За да се изследва по-добрата хомогенизация и влиянието и върху образуването на основната фаза при синтеза на керамичен пигмент от отпадък, проби 3 и 6 са допълнително хомогенизирани с етилов алкохол в ахатов хапан и после са подложени на сушене в сушилня при температура 100 °C.

Така подготвените изходни маси се подлагат на изотермична кристализация в температурния интервал 600 - 1000 °C в силитова пещ със задръжка от 30 min и 1 h.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

Рентгено-фазов анализ на получените керамични пигменти.

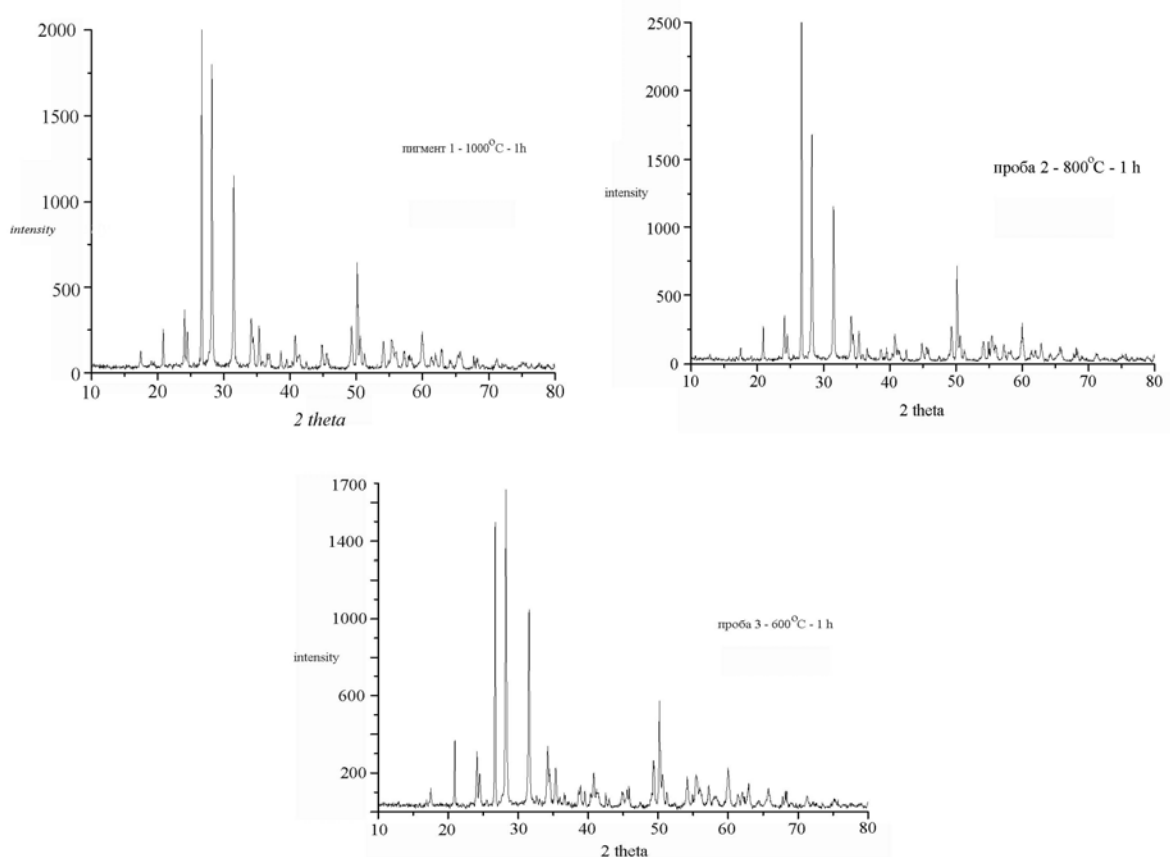
Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при $\text{Cu K}\alpha$ излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80° . Междуплоскостните разстояния (d , nm) се изчисляват по формулата на Вулф – Брег: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, където: λ – дължина на вълната на рентгеновите лъчи, nm; n – порядък на дифракцията ($n = 1, 2, 3$ и т. н.); θ – Бреговски ъгъл на дифракция, grad.

Рентгеновата плътност (ρ_p) се определя по формулата:

$$\rho_p = \frac{1,672 \cdot Z \cdot M}{V_o}, \text{ g/cm}^3, \quad \text{където}$$

M - молекулна маса, Z - брой на формулните единици в елементарната клетка, V_o – обем на елементарната клетка.

Дифрактограмите на синтезираните цирконови керамични пигменти са представени на фиг. 1

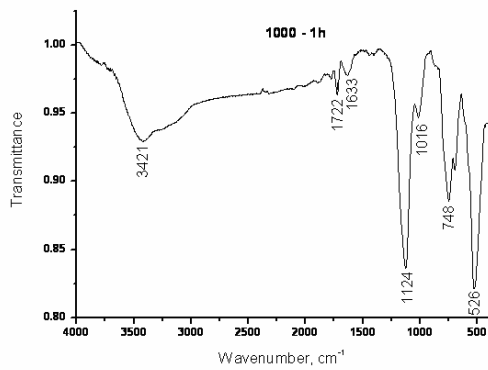


Фиг. 1. Дифрактограми на синтезирани керамични пигменти

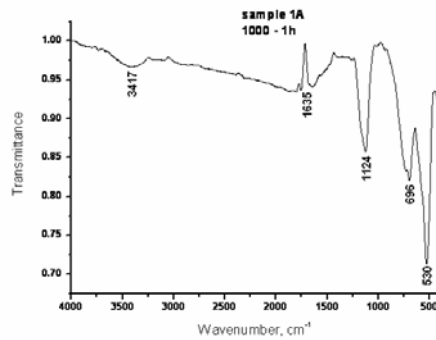
Инфрочервена спектроскопия

Инфрочервените спектри на пигментите са снети на апарат “SPECORD 75 IR”, произведен от CARL ZEISS JENA-DDR, по метода на таблетването. Един грам от пробата се смесва и хомогенизира с 300 mg KBr. Таблетките са получени чрез пресуване на ръчна вакуумпреса при 8 тона налягане, и са с диаметър 13 mm. Областта на изследване е от 4000 до 400 cm^{-1} .

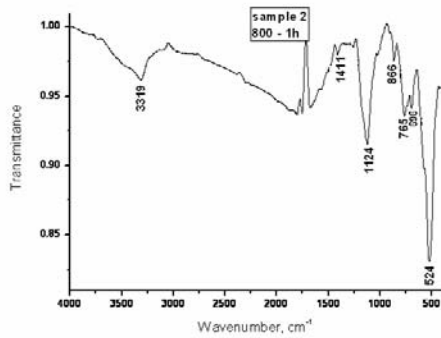
Инфрачервените спектри на синтезираните пигменти са дадени на фиг. 2, и обобщени в табл. 3



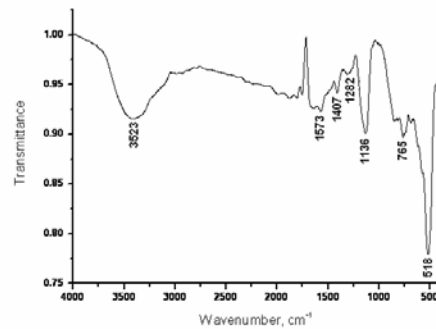
Образец 4



Образец 1



Образец 2-3



Образец 3-6

Фиг. 2. Инфрачервени спектри на синтезираните керамични пигменти (1h)

Табл. 3. Рентгенова плътност (ρ_p), междуплоскостни разстояния (d), относителен интензитет (I/I_1), ивици на поглъщане (ν) и абсорбция (A) на синтезираните пигменти, цвят

№	ρ_p , g/cm ³	d , nm (I/I_1 , %)	ν , cm ⁻¹ (A , %)	Цвят
1	0,810	0,233(100)– 0,285 (89) – 0,148(74)	1124(50)-530(100)-696(50)-3417(10)	Бял
2	0,806	0,250(100) – 0,287(87) – 0,143(59)	1124(60)-524(100)-765(50)-3319(20)	Слонова кост
3	0,840	0,251(100) – 0,288(70) – 0,145(60)	1124(60)-524(100)-765(50)-3319(20)	Син
4	0,820	0,247(100) – 0,143(66) – 0,291(54)	1136(40)-518(100)-765(50)-3523(40)	Син
5	0,810	0,248(100) – 0,146(92) – 0,289(90)	1136(40)-518(100)-765(50)-3523(40)	Небесно син
6	0,801	0,236(100) – 0,139(70) – 0,196(57)	1136(40)-518(100)-765(50)-3523(40)	Кафяв

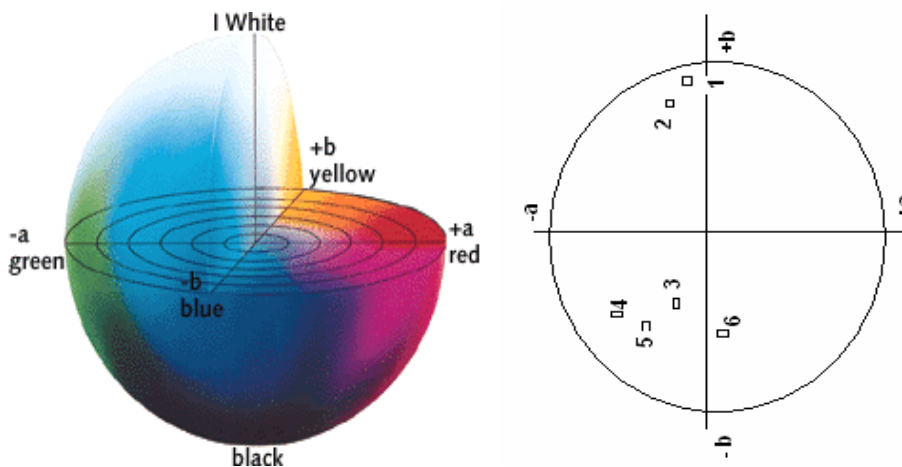
Определяне на цветовете

Цветът на пигментите е определен с цветен конвертор (компютърна програма) по цветовете системи RGB и CIELab (фиг. 4) и с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT

100 Colour по спектрален начин. В табл. 4 са представени резултатите от измерванията. На фиг. 5 е представена графиката на синтезираните цветове.

Табл. 4 Резултатите от измерванията на цветовете координати

проба	L*	a*	b*	x	y	z
1	50,61	2,39	6,56	18,40	18,94	17,04
2	43,29	0,21	3,53	12,69	13,35	12,90
3	66,73	0,91	1,78	34,66	36,27	37,5
4	58,93	-0,18	-10,65	25,51	26,95	36,69
5	59,22	0,40	-10,55	25,94	27,26	37,00
6	59,42	0,40	1,04	26,16	27,49	28,80



Фиг.4 Цветова диаграма CIE Lab Фиг.5 Графика на цветовете на синтезираните керамични пигменти

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Избраната технологична схема за синтез на керамични пигменти от промишлен отпадък включва следните операции: смилане на изходните компоненти; претегляне на изходните компоненти в количество на излишък от 2 % за образуване на $ZrSiO_4$ – циркон; хомогенизиране; на маси 3 и 6 – хомогенизиране в ахатов хапан с етилов алкохол – C_2H_5OH ; накаливане; изследване.

Синтезираните керамични пигменти са с основна фаза – циркон, като при проба 3 и 6 имаме синтез на основната фаза още при $600^\circ C - 1 h$, при проба 1 и 5 – $1000^\circ C - 1 h$ и при проби 2 и 6 – $700^\circ C - 1 h$ (фиг.1).

Инфрочервените спектри, както и дифрактограмите на получените пигменти са много близки и трудно различими за отделните фази. При инфрочервените спектри се отличават две области на поглъщане: от 2000 до 4000 cm^{-1} и до 2000 cm^{-1} . В първата област има по една характерна ивица на поглъщане – $3523 - 3319\text{ cm}^{-1}$ и тя е характерна за връзката $Zr-O$. Във втората област имаме повече линии, които са характерни за връзките $Al-O$, $Mg-O$, $Fe-O$ и др. Освен циркон, идентифицираме и шпинел – $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 и други минерали, но в незначителни количества.

По-ниската температура на синтез на керамичните пигменти, сравнена с тази, ако използваме като суровини чисти оксиди, се дължи на алкалните оксиди, които се съдържат в използвания отпадък. Температурата на синтез от $600^\circ C$ със задръжка от 1 h при проби 3 и 6. K_2O и Na_2O понижават температурата на минералообразуване, действащи като естествени топители. Те спомагат за синтеза, а при по-добрата хомогенизация с етилов алкохол се

постига кипене при синтеза и по-добро смесване, което е и основната причина за синтеза при по-ниска температура.

Желязото, намиращо се в състава на изходната смес – отпадъка, не се отстранява а остава и в състава на керамичния пигмент, като играе и роля при цветообразуването. Тази роля се изразява в образуването на твърди разтвори в състава на пигмента от вида: $ZrSiO_4 - Fe_2O_3$.

От рентгеновата плътност на синтезираните керамични пигменти се вижда, че тя е най-висока при образец 3, съдържащ 58.2 % отпадък и 42.8 % чист оксид. Шихтата за синтеза на тази проба е хомогенизирана с етилов алкохол в ахатов хаван. Тази проба е със стабилен цвят, който се запазва и при по-нататъшна термична обработка.

Оптималните температури за синтез са 600, 700 и 1000 °C със задръжка от 1h, като тези температури са с неколкостотин градуса по-ниски от синтеза на тези керамични пигменти от чисти оксиди.

ИЗВОДИ

Синтезирани са желязосъдържащи керамични пигменти от отпадък. Доказана е възможността за оползотворяването на такива отпадъци при производството на керамични пигменти. Изследван е синтез на керамични пигменти при допълнително хомогенизиране на изходната шихта с етилов алкохол и е доказано, че тази допълнителна операция намалява температурата на синтез на 600°C със задръжка от 1 h. С компютърна програма са определени цветовете характеристики на синтезираните керамични пигменти.

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. Booth F., G.Peel, Preparation and properties of some zirconium stains, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, 61, 359-400.
3. Eppler R., Zirconia-based colors for ceramic clazes, Am.Cer. Soc., 1977, 2, 313-215.
4. Dimitrov Tz., L. Georgieva, S. Vassilev, Study of ceramic pigments from the $ZrO_2-SiO_2-Fe_2O_3$ system, Bol. Soc. Esp.Ceram. Vidr., 2003, 42, 235-237.
5. Carreto E., C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava, Mossbauer study of the structure of Fe-zircon system, J. Radioan. Nucl. Chem., 2001, 3, 453-458
6. Badenes J., J. Vicent, M. Llusar, M. Tena, G. Monros, The nature of $Pr-ZrSiO_4$ yellow ceramic pigment., J. Mater. Sci., 2002, 7, 1413-1420