



Spinel pigments from spent catalysts

Шпинелни пигменти от отработени катализатори

Mihail Doynov¹, Ludmil Bozadjiev², Todorka Gavrailova²
 Михаил Дойнов¹, Людмил Бозаджиев², Тодорка Гавраилова²

¹ LUKOIL Neftohim Burgas

² University "Prof. Dr. A. Zlatarov", 8010 Burgas, Bulgaria; E-mail: mihaildoy@abv.bg

Ключови думи: отработени катализатори, шпинелни пигменти, CIELAB

Въведение

За керамичните пигменти най-важното изискване е да са устойчиви при високите температури, използвани в силикатната промишленост (Харашвили, 1985). Пигментите не трябва също да реагират със своите носители — масите, ангобите, глазуриите и керамичните бои. За определяне на цвета на пигментите се използва моделът CIELAB (Samara et al., 2004), обединяващ двете цветови системи — RGB и YBR.

Пигмент тип охра съдържа като главни кристални фази франклинит $ZnFe_2O_4$ и цинкит ZnO (Кукушкина и др., 1990). Върху цвета на пигмента оказва влияние Sb_2O_3 , използван като модификатор и KNO_3 — като минерализатор. Проследено е влиянието на малки добавки от FeO (0,2—0,3%), NiO (0,1%), Al_2O_3 (0,2—0,6%), върху синтеза на кафяви пигменти в системата $ZnO - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$ (Murdoc et al., 1988). Установено е, че ZnO в количество 5—15% стабилизира цвета.

Експеримент

Отработените Ni-Mo-, Ni-Co-Mo- и Co-Mo-катализатори са изградени от: $\gamma-Al_2O_3$ — като главна фаза, MoO_3 — като второстепенна фаза, NiO и CoO — като акцесорни фази. След разтрошаване и смилане на отработените катализатори до ед-

рина на частиците 1—3 μm към тях се прибавя MgO в количества, необходими за образуване на обикновен шпинел (Табл. 1). Смесването и хомогенизирането на масите се извършва в порцеланова топкова мелница при съотношение материал/мливни тела 1:2. Получените по този начин маси се подлагат на изотермична кристализация в интервала 1100—1350° C в продължение на 1 h. Оптималната температура за синтез на пигментите е 1300° C при 1 h.

Резултати

Отработените катализатори представляват носител от $\gamma-Al_2O_3$, върху който са нанесени оксидите на кобалта, никела и молибдена. Към отработените катализатори, съдържащи като основна фаза $\gamma-Al_2O_3$, се добавя MgO в количество необходимо за образуване на шпинел $MgAl_2O_4$ (Табл. 1). Така подготвените маси се подлагат на хомогенизация и смилане, след което се изпичат в интервала от 1100 до 1350° C през всеки 50 (100)° C със задръжка 1 h. Оптималната температура за синтез на шпинелните пигменти от отработените катализатори е 1300° C със задръжка при нея 1 h. От дифрактограмите на изотермично обработените маси при тази температура се вижда, че количеството на MgO изця-

Таблица 1. Състав на масите за шпинелни пигменти, цвят и цветови коефициенти

Шпинелни пигменти	Компоненти, мас.%		Цвят	Цветови коефициенти		
	отработен катализатор	MgO		L*	a*	b*
Ni – Al – Mg	80,5	19,5	морскозелен	86	- 24	- 13
Ni – Co – Al – Mg	83,0	17,0	светлосин	20	- 60	- 20
Co – Al – Mg	83,0	17,0	умереносин	21	- 31	- 50

Таблица 2. Дифрактограма на шпинелен пигмент от отработени катализатори

Пигмент (1300° С – 1h), a ₀ 8,05 Å			Шпинел по ICDD PDF 03–0901	
d, Å	I/I ₁ , %	hkl	d, Å	I/I ₁ , %
4,670	40	111	4,68	50
3,780	15		-	-
3,330	50		3,35	10
2,800	50	222	2,83	50
2,530	10		-	-
2,420	100	311	2,43	100
2,080	15		-	-
2,020	60	400	2,02	80
1,640	10	422	1,65	30
1,550	55	511	1,55	30

ло се е свързало в шпинел ($MgAl_2O_4$), а количеството на преминалият $\gamma-Al_2O_3$ в корунд ($\alpha-Al_2O_3$) (рефлекс 2,08 Å) е незначително (Табл. 2). Основна фаза в пигмента е шпинелът с дифракционни максимуми при 2,43, 2,02 и 1,55 Å (ICDD PDF 03-0901), а като акцесорна фаза се среща корунд – 2,09, 2,55, 1,60 Å (ICDD PDF 10-0173).

Шпинелните пигменти от отработени катализатори, получени след изотермична кристализация при 1300° С в продължение на 1 h, имат стабилен и повторяем цвят. При тази температура съдържащите се в масите CoO, NiO или CoO и NiO влизат като изоморфни примеси в състава на шпинела ($MgAl_2O_4$), образувайки твърди разтвори от вида $(Mg_{1-x}Co_x)Al_2O_4$, $(Mg_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ или $(Mg_{1-x}Co_{x/2}Ni_{x/2})Al_2O_4$. Тези твърди разтво-

ри са отговорни за цвета на пигментите от отработени катализатори. Техните ивици на поглъщане при 700, 512 и 444 cm^{-1} съответстват на най-интензивните ивици на поглъщане в инфрачервените спектри на шпинела.

Заклучение

От отработени катализатори, коригирайки състава им, са получени следните шпинелни пигменти: Ni–Al–Mg (морскозелен), Ni–Co–Al–Mg (светлосин) и Co–Al–Mg (умереносин). С компютърна програма са определени цветовите индекси на пигментите и цвета им по CIE стандарт.

Литература

- Кукушкина, Г. Н., А. Н. Демидовская, А. А. Крупа, В. Ф. Машинская. 1990. Охристый керамический пигмент. — *Стекло и керамика*, 10, 10–11.
Харашвили, Е. Ш. 1985. Тенденция развития керамических пигментов (обзор). — *Стекло и керамика*, 10, 20–22.

- Camara, M. S., C. O. Paiva-Santos, E. R. Leite, E. Longo, E. J. Carda. 2004. Preparacion de la Espinela $Li_2CoTi_3O_8$ nanometrica obtenida a baja temperature para su aplicacion en pigmentos. — *Castellon*, 249–252.
Murdock, S. H., R. A. Eppler. 1988. Zinc iron chromite pigments. — *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 71, 212–214.