



## Spinel pigments synthesized from finely dispersed powders of waste silicate catalysts

### Шпинелови пигменти, синтезирани от финодисперсни прахове от отпадъчни силикатни катализатори

Mihail Doynov  
Михаил Дойнов

LUKOIL NEFTOCHIM BOURGAS Co., 8014 Bourgas, Bulgaria; E-mail: mihaildoyn@abv.bg

**Abstract.** Yellow-brown pigments of spinel type  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  and pink and purple pigments of spinel type  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  were synthesized. Main crystalline phases obtained are  $\text{Zn(Fe;Al)}_2\text{O}_4$  and  $\text{Zn(Al;Cr)}_2\text{O}_4$  in spinel solid solutions. The pink pigment has the following composition (mass %): 40.0 ZnO, 40.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15.0  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and 5.0  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Key words:** spinel, pink and yellow-brown pigments, finely dispersed powders, waste silicate catalysts.

#### Въведение

Досега са публикувани данни за керамика със зелен, кафяв и шоколадов цвят, получена от отпадни катализатори и природни материали, като е използвана класическа керамична технология на твърдофазно спичане (Kizinievic et al., 2005). От отпаден катализатор, използван при процеса на нефтопреработване, чрез галваничен процес е извлечено желязото и е използвано за възстановяването на изделия от скъпи метали (Murdock, Eppler, 1988). Синтезиран и изследван е керамичен пигмент от цинк и желязо, като получените цветове са кафяв, шоколадов и тъмнорозов (Pradhan et al., 2010). Редкоземни елементи от отпадъчни катализатори са използвани от Yuan et al. (2003) за възстановяване и удължаване живота на специфични пластмасови изделия, като са възстановени микропукнатините.

В работата са представени данни за синтезирани за пръв път шпинелови пигменти от отпадъци в системите  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{KNO}_3$  или  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

#### Експеримент и резултати

Изходните компоненти са катализаторни отпадъци от производството на бензол и толуол, съдържащи

$\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и минерализатори ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). След претегляне за всяка маса поотделно и смесване, те се подлагат на смилане в планетарна мелница за време 5 h. След това керамичните маси се поставят в корундови тигли и се изпичат в температурния интервал 800–1450 °C, през всеки 100 °C, със задръжка при всяка температура от 1 h. Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS с гониометър URD-6 (Германия) при  $\text{Cu K}_\alpha$  излъчване с Ni филтър в ъгловия интервал 2–80°. Междуплоскостните разстояния (d, nm) се изчисляват по формулата на Вулф-Брег.

#### Резултати

Химичният състав на изходните маси и дифрактограмите на изпечените при различни температури шпинелови пигменти са представени съответно в табл. 1 и 2 и на фиг. 1.

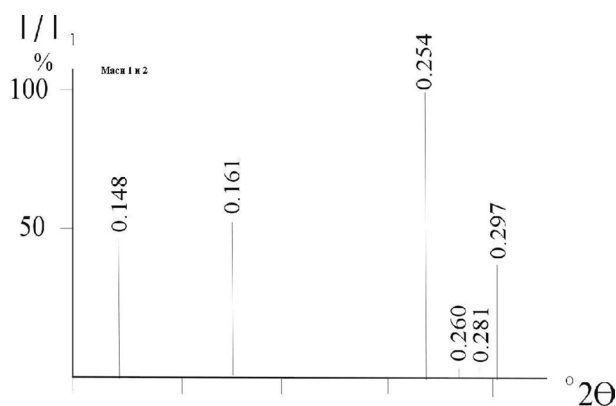
Шпинеловите пигменти в системата  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , които са синтезирани 1 h при 1250 °C в присъствието на минерализатори  $\text{KNO}_3$  или  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , съдържат основна кристална фаза  $\text{Zn(Fe,Al)}_2\text{O}_4$ , идентифицирана по следните междуплоскостни разстояния: 0,253, 0,298 и 0,147 nm. В незначителни количества присъства цинкит ( $\text{ZnO}$ ). Най-

Таблица 1. Състав на масите за шпинелови пигменти

N на масата	Компоненти, тегл. %					
	ZnO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
1	50,0	35,0	10,0	–	5,0	–
2	50,0	35,0	10,0	–	–	5,0
3	45,0	–	45,0	5,0	–	5,0

Таблица 2. Дифрактограми на шпинеловите пигменти в системата  $ZnO-Fe_2O_3-Al_2O_3$  (маси 1–2)  $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  (маса 3)

Маси 1 и 2				Маса 3			
1250 °C – 1h		1350 °C – 1h		1250 °C – 1h		1350 °C – 1h	
d, nm	I/I <sub>1</sub> , %	d, nm	I/I <sub>1</sub> , %	d, nm	I/I <sub>1</sub> , %	d, nm	I/I <sub>1</sub> , %
0,295	55	0,295	55	0,286	70	0,286	70
0,279	5	0,281	5	0,246	100	0,246	100
0,259	5	0,259	5	0,203	10	0,203	20
0,253	100	0,253	100	0,187	10	0,187	10
0,247	5	0,247	5	0,168	20	0,166	20
0,161	55	0,162	55	0,157	40	0,157	40
0,147	40	0,147	40	0,144	50	0,144	50



Фиг. 1. Щрих дифрактограми на синтезираните шпинели

благоприятно влияние върху синтеза на шпинела оказва  $KNO_3$ . Полученият шпинел е с цвят охра.

При синтеза на шпинелови пигменти в системата  $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  (маса 3) като минерализатор е използвана борна киселина ( $H_3BO_3$ ). При 1350–1450 °C е получен шпинелен пигмент от типа  $Zn(Al,Cr)_2O_4$ , характеризиращ се със следните дифракционни максимуми: 0,246, 0,288 и 0,146 nm (табл. 2, фиг. 1). С увеличаване количеството на

$Cr_2O_3$  нараства количеството на  $ZnCr_2O_4$  в  $ZnAl_2O_4$  и се изменя цветът на пигмента от розов виолетово-розов до виолетов. Пигментът с розов цвят има състав (тегл. %): 40,0  $ZnO$ , 40,0  $Al_2O_3$ , 15,0  $Cr_2O_3$  и 5,0  $H_3BO_3$ .

## Заклучение

От отпадни катализатори чрез дозиране и смесване са синтезирани керамични пигменти (с розов и охрен цвят) в системата  $ZnO-Fe_2O_3-Al_2O_3$  и  $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . Установено е, че основните минерални фази, отговорни за цвета, са с шпинелов тип структура и състав  $Zn(Fe;Al)_2O_4$  и  $Zn(Al, Cr)_2O_4$ , и че с повишаване на температурата се променя както съотношението на отделните фази в състава на шпинела, така и цветът на пигмента към по-тъмен нюанс. Синтезираните керамични пигменти са подходящи за оцветяване на глазури и за обемно оцветяване на керамика.

*Благодарности.* Изследванията са проведени с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“, МОМН, Договор № ДДВУ02\_32/2010, за което авторът изказва своята благодарност.

## Литература

- Kizinievic, O., R. Žurauskienė, A. Špokauskas, R. Maciulaitis. 2005. Application of Catalyst Waste to Ceramics Made of Raw Materials. – *Mater. Sci. (Medziagotyra)*, 11, 1, 51–56.
- Murdock, S. H., R. Eppler. 1988. Zinc Iron Chromite Pigments. – *J. Amer. Ceram. Soc.*, 71, 4, 212–214.
- Pradhan, D., J. Dong, G. Jong, W. Seoung. 2010. Microbial Leaching Process to Recover Valuable Metals from Spent Petroleum Catalyst Using Iron. – *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 62, 495–499.
- Yuan, X., G. Zeng, X. Chen, Z. Chen, G. Yan. 2003. Preparation and performance of rare earth Zr catalyst for reforming waste plastics cracking product. – *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 13, 1, 226–230.