

Кинетика при синтез на керамичен пигмент от отпадъчни катализатори и зеолит

Михаил Дойнов, Цветан Димитров, Милувка Станчева,
Наталья Попович, Радослав Танев

Synthesis and kinetics in the ceramic pigments of waste and waste catalyst zeolite
Industrial waste, waste catalyst from catalytic cracking reactor and a synthetic zeolite - molecular sieve adsorbers of the PSA - ceramic pigment is synthesized. By infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy were examined baseline burden and synthesized samples. Certain kinetic parameters are relevant to the process of synthesis: modification of the density and coefficient of Abraham.

Key words: Ceramic pigment, Raman spectrum, Avrami.

ВЪВЕДЕНИЕ

Литиево - силициева стъклокерамика е получена с участието на отпадък. Определени са посоката на нарастване на кристалите при изотермична задръжка, посредством изчисляване коефициента на Аврами. (1)

Синтезиран е цветен керамичен материал с висока температуроустойчивост от 10 цикла при 600 °C. Използваната технологична схема включва етап от зол-гел метода, като за зол е използван $RO-R_2O-R_2O_3-SiO_2$ ($R=Ca, Mg; R=Na, K, Li; R'=Al, B$). Изчислена е степента на трансформация при изотермична задръжка. (2)

Изследван е вискозитета и степента на трансформация на отпадъчен катализатор на реактор за каталитичен крекинг на широка маслена фракция. Посредством електронно-микроскопски анализ е установена структурата на опасните химични елементи в отпадъка (арсений). Изучено е действието на вредните елементи при термична обработка на отпадъка до 1200 °C (3). Посредством Рентгенофазов анализ са установени основните фази (4).

Никел-молибденов катализатор е използван като суровина за получаване на фасадна керамика. Изследвана е промяната на плътността при изменение на температурата на околната среда. Посредством рентгенофазов анализ са установени основните фази, след термообработка на катализатора при 1150 °C и изотермична задръжка от 2 h. Установено е, че основната фаза е шпинел (5-9).

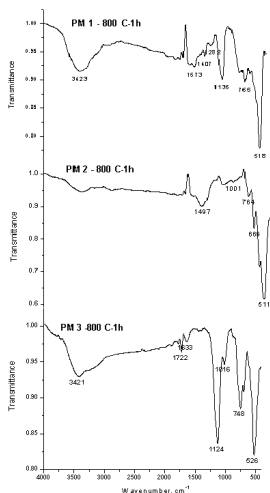
С участието на технологични отпадъци от изгаряне на въглища са синтезирани керамични пигменти в системата $RO-Al_2O_3-SiO_2$. Използвани са твърдо фазов синтез и зол-гел метод. Изучена е степента на нарастване на кристалите при различните методи на синтез, посредством изчисляване коефициента на Аврами. (10-12)

ЕКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛТАТИ

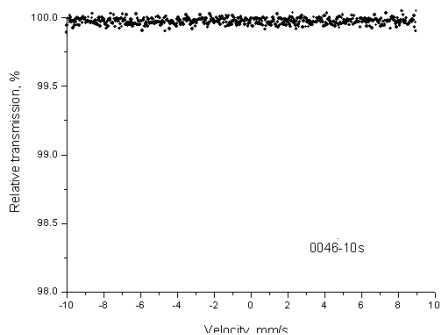
От изходен състав, съдържащ (mass. %): SiO_2 -15.0-20.0; Al_2O_3 -15.0-20.0, MgO -10.0-15.0; ZrO -5.0-10.0; NiO -10.0-15.0; CoO -10.0-15.0; Mo_2O -5.0-10.0; Органични примеси – 0-5.0, е синтезиран керамичен пигмент с маслинен цвят. Като изходни суровини е използван отпадъчен катализатор от процеса на Каталитичен кренинг и отпадъчен синтетичен зеолит, използван за пречистване на водородо съдържащи газове. Термичната обработка на изгодните маси е проведена в силитова пещ при температури от 500 до 1000 °C (през 25 °C) с изотермична задръжка от 1 h при всяка температура. Съставите PM 1, PM 2 и PM 3 се различават по между си по съотношението катализатор : зеолит, съответно: PM 1 – 0.5:1.0, PM 2 – 1.0:1.0, PM 3 – 1.0:0.5. Като минерализатор се добавя Na_2SiF_6 в количество 2 % над състава на основната шихта. След съставянето, пробите се смесват и смилат в планетарна мелница до едрина на кристалите до 1 μm , допълнително се хомогенизират в етилов алкохол и се подлагат на термична обработка.

С помощта на рентгенофазов анализ е установено, че основните фази са шпинел и циркон, като преобладаващата е шпинел.

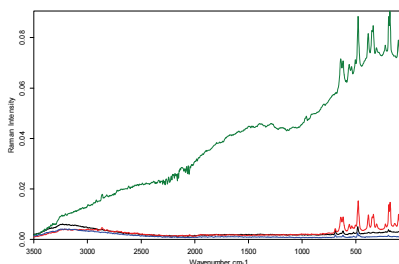
Инфрочервените спектри на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг. 1, а на фиг. 2 е представен обзорен Мьосбауеров спектър на смлените суровини. На фигура 4 е представен Рамановия спектър на синтезираните керамични пигменти, на фиг. 5 – графиките на изменението на плътността на образците а на фиг. 6 изчисленият по уравнението на Аврами едноименен коефициент (13-14).



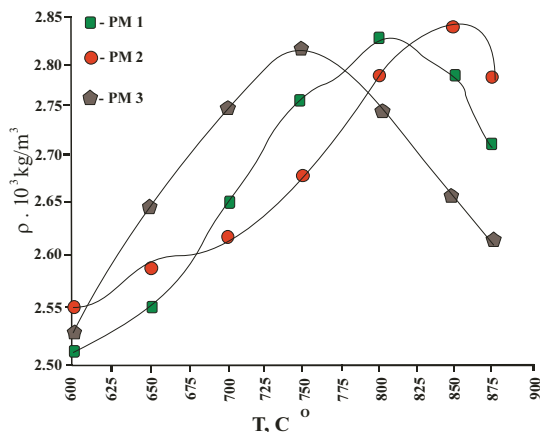
Фигура 1. Инфрочервени спектри на керамични пигменти



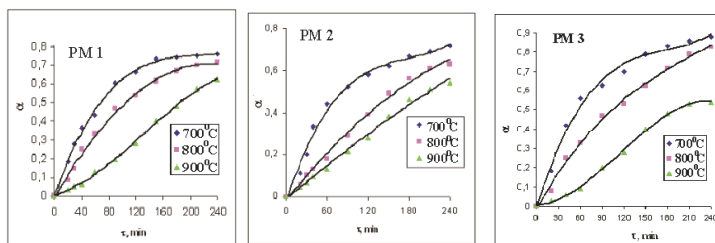
Фигура 2. Мьосбауеров спектър на изходните маси



Фигура 4. FT-Рамап спектър на синтезираните керамични образци: PM 1-800 °C (зелен); PM 2-800 °C (червен); PM 3-800 °C (син)



Фигура 5. Изменение на плътността в зависимост от температурата



Фигура 6. Коефициент на Аврами при различни температури

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Отпадните катализатори се депонират или се използват за извличане на тежките и цветни метали с цел повторното им влагане в нови катализатори. Последният процес е бавен и скъп, понеже се изисква използване на голямо количество енергия. При извличането на икономически изгодни елементи, остава голямо количество отпадък – носител и остатък от тежките и цветни метали. Този остатък се депонира. Използването на отпадните катализатори, като суровина при производството на керамични пигменти е научно доказана алтернатива поради намаляне количествата на природните минерални суровини и все по-нарастващото

използване на отпадъците в промишлените производства, заместващи традиционните суровини.

Инфрачервените спектри на синтезираните керамични пигменти (фиг. 1) показват при характерни области на поглъщане: от 3425 до 3400 cm^{-1} отговарят на областта за $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ивиците в интервала 1800-1100 cm^{-1} – циркон; 1050-500 cm^{-1} – шпинел. Мьосбауеровия спектър показва липса на Fe^{2+} или Fe^{3+} в състава на изходните шихти, което се дължи на проведения процес на обезжелезяване (фиг. 2). Този процес е нужен за да се избегне образуването на магнетит и/или хематит при процеса на синтез. тези резултати се потвърждават и от Рамановия спектър (фиг. 3), където се вижда изразено разсейване в областта от 800 до 5 cm^{-1} . Ивиците в тази област отговарят на минералите шпинел и циркон, а количеството на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ разсейва само при образец РМ 1 и е видно в областта 2400 – 2000 cm^{-1} , но не е ярко изразено, което показва, че количеството му е малко.

Изменението на плътността, определена по хидростатичния метод, е важна характеристика за определяне на оптималната температура на синтез и стабилния цвят при керамичните пигменти. Образец РМ 1 има максимална плътност при 805 $^{\circ}\text{C}$ – 1h: 2.83 g/m^3 ; образец РМ 2 има максимална плътност при 870 $^{\circ}\text{C}$ – 1h: 2.82 g/m^3 ; образец РМ 3 има максимална плътност при 750 $^{\circ}\text{C}$ – 1h: 2.81 g/m^3 (фиг. 4). Оптимален от гледна точка на плътността е образец РМ 2 при съотношение катализатор : зеолит = 1:1, при повишаване на температурата се наблюдава срив в плътността на пигментите, което означава, че се разрушават образуваните кристали и се променя фазовия състав на керамичния материал. Неговата структура преминава от кристална към аморфна. Тези данни се потвърждават и от изчисления по уравнението на Аврами коефициент, показан графично на фиг. 5. колебанията, които се наблюдават в графиката при 700 $^{\circ}\text{C}$ и продължителна задръжка е издутината при образци РМ 1 и РМ 3. Изключение е образец РМ 2, който при 800 $^{\circ}\text{C}$ и увеличаващо време на задръжка има незначителни колебания в графиката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезиран е керамичен пигмент от отпадъци, представляващи отпадъчен катализатор и отпадъчно молекулно сито. Доказана е възможността за оползотворяване на този тип отпадъци, като суровини за производството на керамични пигменти. Определени са важни кинетични характеристики: изменението на плътността в зависимост от температурата и коефициента на Аврами при различни температури.

ЛИТЕРАТУРА

1. Banerjee R., Cracking phenomena in lithium-di-silicate glass ceramics, Bull. Mater. Sci., 24 (2), 2001, p. 157-160.
2. Amitava M., Sunirmal J., Glass and glass-ceramics coatings, versatile materials for industrial and engineering applications, Bull. Mater. Sci., 24 (1), 2001, p.69-77.
3. Stonys R., Pundiene I, Antonovic V., Goberis S., Aleknevičius M., The effect of waste oil-cracking catalyst on the properties of MCC-type castable, Mater. Sci., 14 (1), 2001, p. 59-62.
4. Antonovic V., Baltrenas P., Aleknevičius M., Pundiene I., Stonys R., Modification of petrochemical fluid catalytic cracing catalyst waste properties by treatment in high temperature, The 10th International Conference, 19-21 may. 2010, Vilnius, Lithuania, p. 6-12.
5. Kizinievic O., Zurauskiene R., Spokauskas A., Application of catalyst waste to ceramics made of raw materials, Mater. Sci., 11 (1), 2005, p. 51-56.
6. Marafi M., Stanislaus A., Studies on recycling and utilization of spend catalysts: Preparation of active hydrodemetalization catalyst compositions from spend residue hydroprocessing catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 71 (3-4), 2007, p. 199-206.

7. Nguen T., Tran H., Vu T., Study on reuse of heavy metal rich sludge in ceramic pigment and construction material production, VNU Journal of Sci., 24, 2008, p. 280-286.

8. Mihaylovich N., Ceramic pigment based system RO-Al₂O₃-SiO₂ using natural minerals and industrial wastes, Dissertation, Tomsk, Russia, 2004.

9. Costa G., Ribeiro M., Trindade T., Labrincha J., Development of waste-based ceramic pigments, Bol. Soc. Esp. Ceram., 46 (1), 2007, p. 7-13.

10. Hristov Y., Synthesis and properties of ceramic material using waste products, Autoreferat, Burgas, 2011.

11. Adylov G., Menosmanova G., Riskiev T., Rumi M., Falziev Sh., Ceramic pigments based on technogenic waste products and local raw materials, Glass and Ceramics, 68 (7-8), 2009, p. 265-270.

12. Costa G., Ribeiro M., Trindade T., Labrincha J., Development of waste-containing malayalte ceramic pigments, Advances in Sci. and Technology, 45, 2006, p. 2229-2234.

13. Avrami, M., 1940, "Avrami, M., 1939, Kinetics of Phase Change. I: General Theory, J. Chem. Phys. 7: 1103; Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time relations for random distribution of nuclei." J. Chem. Phys. 8: 212.

14. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase and Microstructures, J. Chem. Phys. 9, 1941, p. 177.

Благодарност: Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на Образованието, Младежта и Науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка – Договор ДДВУ02_32/2010г.

За контакти:

Д-р инж. Михаил Дойнов, ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас АД,

e-mail: mihaildoy@abv.bg

Доц. д-р Цветан Иванов Димитров, РУ"Ангел Кънчев" – Филиал Разград,

e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Доц. кхн Наталья Попович, Российский химикотехнологический Университет имени Д.И. Менделеева, Москва, e-mail: glassrctu@mail.ru

Докладът е рецензиран