

Раманови спектри на шпинелни пигменти от промишлени отпадъци

Михаил Дойнов, Цветан Димитров, Михаела Мария Манеа,
Константин-Даниел Негуд, Мариана Свирецова

Raman spectra of spinel pigments from industrial waste *The article discussed the process of spinel formation using Raman spectroscopy, the synthesis of spinel pigments from industrial waste. Established a process of recrystallization due to the formation of new crystals of spinel, after demolition of old under the influence of temperature.*

Key words: Raman spectroscopy; spinel.

ВЪВЕДЕНИЕ

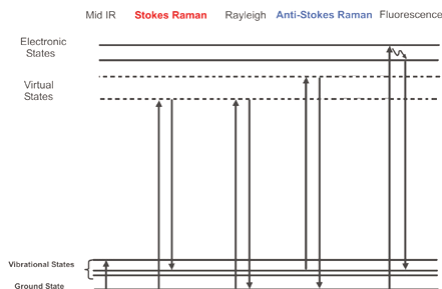
Каталитичните процеси се явяват основни при производството на компоненти за съвременните горива. Предявените все по-големи екологични изисквания, свързани с отделянето на вредни емисии от моторните превозни средства, изискват серните съединения да се отстраняват преди компонирането на стоките горива. Такъв е въведения стандарт EVRO V. Той позволява в бензина и дизела да има максимум до 10 ppm обща сяра.

Една молекула може да абсорбира част от енергията на фотона, по-точно поглъща фотон с една енергия, а излъчва друг фотон с по-ниска енергия. Количеството абсорбирана енергия, съответства на инфрачервения преход на молекулата, въпреки че фотона може да има дължина на вълната във видимата част на спектъра [1]. Направено е изследване чрез FTIR спектроскопия и Раманова спектроскопия на нано карбонови матрици, с големина до 7 nm. Установени са равновесните състояния на енергията на матричните съединения: C-NiO и C-ZnO [3].

Рамановото разсейване е вид разсейване на светлината, наречено на името на своя открител – индийският физик Раман. При този вид разсейване се осъществява взаимодействие на светлината с веществото. В следствие на това взаимодействие се обменя енергия. Това води до извеждане на атомите/молекулите от равновесните им състояния и покачване на тяхната енергия като това може да стане до виртуално ниво, което е различно от характерните за веществото електронни, триплетни, вибрационни вина (фиг. 1). [2, 4]

Изследвани са зеолити, чрез FTIR спектроскопия. Определени са разсейващите спектри на природен зеолит и негов синтетичен аналог, получен за нуждите на промишлеността. Установена е връзка между поглъщащата способност на синтетичния зеолит и Рамановия спектър на природния [5].

Раманова спектроскопия е използвана при определяне фазовия състав на природни суровини, използвани в стъklarското производство.[6]



Фиг. 1 Основни явления при взаимодействието на светлина с различна дължина на вълната с вещество

ЕКСПЕРИМЕНТ

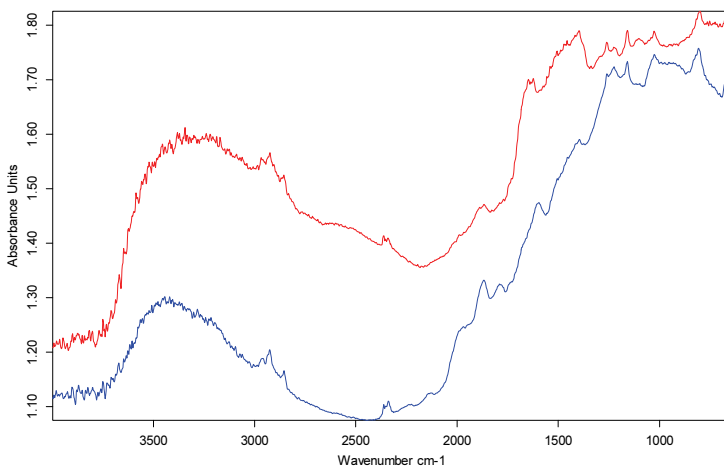
Раманово разсейване наблюдаваме при по-малки дължини на вълната на възбуждане (т.е. по-големи честоти) на възбуждащото лъчение, които попадат във видимата област. Процесът е двуфотонен, в него участват два процеса: поглъщане на енергия и нейното разсейване. Поглъщането на енергия обикновено се извършва от най-ниското вибрационно ниво, защото в състояние на покой енергията на атомите/молекулите е минимална, и то е най-населеното ниво. Тогава честотата на разсеяната светлина е по-малка от честотата на възбуждащата светлина – стоксово раманово разсейване. Другият вид разсейване – антистоксовото се осъществява от вече възбудени вибрационни нива на основното синглетно ниво. Вероятността някои от атомите/молекулите да населяват тези нива е минимална и затова този процес е с много по-малка вероятност от този на стоксовото раманово разсейване.

От промишлени отпадъци, представляващи отпадни катализатори, са синтезирани чрез метода на твърдо-фазното спичане керамични пигменти, характеризиращи се със стабилен цвят. Предварително подготвените изходни маси А и В, които се различават по химичния състав на отпадъка, са накалиени в температурния интервал 600 - 1000 °С, през 100 °С и задръжка при всяка температура от 30 min. и 1 h.

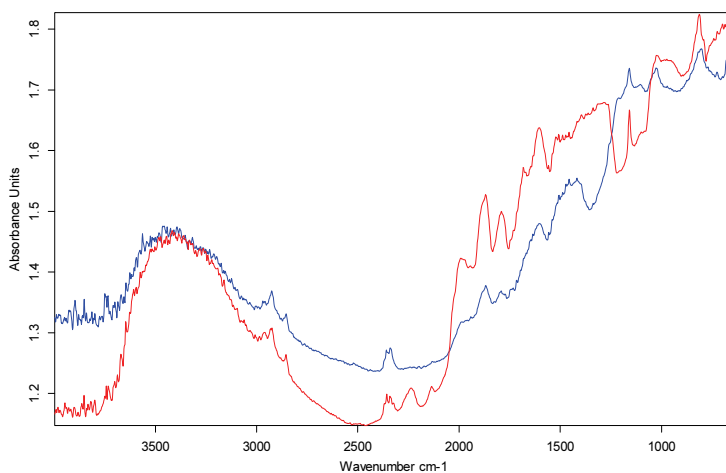
Получените керамични пигменти са изследвани с апарат Bruker Vertex 70 class FT-IR и Raman spectrometer в диапазона от 50 до 3500 cm^{-1} ($\lambda=1064 \text{ nm}$). Преобладаващата фаза – благороден шпинел – MgAl_2O_4 е установена чрез рентгенофазов анализ, допълващ изследването.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

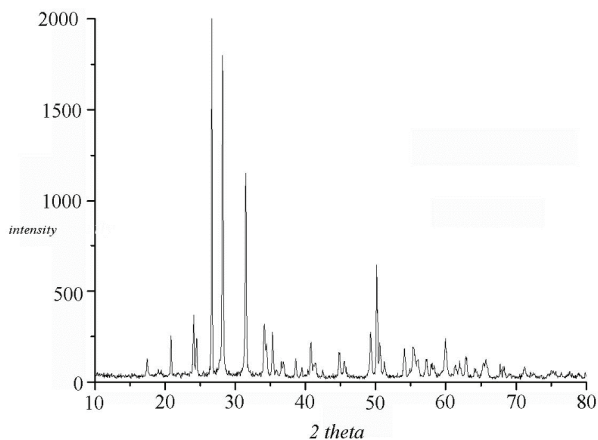
На фиг.2 и фиг.3 са представени рамановите спектри на образци от керамични пигменти, а на фиг. 4 – обзорна дифрактограма на получените при 800 °С – 1 h. В табл. 1 са обобщени резултатите и са сравнени данните.



Фиг. 2 Раман спектър на керамични пигменти при 600 °С – 1h: Образец А – син; образец В - червен



Фиг. 3 Раман спектър на керамични пигменти при 800 °С – 1h: Образец А – син; образец В - червен



Фиг. 4 Рентгено-фазов анализ на керамичен пигмент – 800 °С – 1 h

Таблица 1 Резултатите от Раманова спектроскопия

№	Вълнова лента/cm ⁻¹ и относителна интензивност	Експериментални данни
A.	690m, 620m, 521w, 482s, 465w, 197w, 148w	4cm ⁻¹ , 60mW, 500 scans
B.	691w, 639w, 618w, 478s, 383m, 347w, 336m, 306w, 224w, 191m, 178s, 137w, 101m	4cm ⁻¹ , 150 mW, 500 scans

От данните на фиг. 2 - 3 се вижда, че имаме разсейване на светлината в диапазона от 2000 до 500 cm^{-1} , което отговаря на молекулите на MgAl_2O_4 . От представената на фиг. 4 дифрактограма се вижда, че преобладаващата фаза е благороден шпинел, в количество 60 - 80 %. При повишаване на температурата на синтез от 600 на 800 $^\circ\text{C}$, се наблюдава увеличаване на интензитета при рамановите спектри, както и начастване на учестеността им. Това показва, че имаме нарастване на молекулата на шпинела. При по-нататъшно нагриване се наблюдава разпадане на спектъра до крива, дължащо се на окрупняването на получените молекули и процес на рекристализация, свързан с разрушаването на първоначално образувалите се кристали и едновременно образуване на нови такива. Ивиците на разсейване между 850 – 600 cm^{-1} на фиг. 4, се дължат ма началото на разрушаване на връзките Mg-O в основната фаза при температура 800 $^\circ\text{C}$, а тези между 3800 – 2800 cm^{-1} – на здравата връзка Al-O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощта на раманова спектроскопия са изследвани процесите на шпинелобразуване на керамични пигменти от промишлени отпадъци. Установено е, че при повишаване на температурата на синтез над 800 $^\circ\text{C}$ започват процеси на рекристализация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cyril Aubaud, Anthony C. Withers, Marc M. Hirschmann, Yunbin Guan, Laurie A. Leshin, Stephen J. Mackwell and David R. Bell, *American Mineralogist*, 92 (2007), p. 811-828.
2. Kretlow A, Wang Q, Kneipp J, Lasch P, Beekes M, Miller L, Naumann D., *Biochim Biophys Acta*. 7 (2006), p. 948-59.
3. G. Katumba, B. W. Mwakikunga, T. R. Mothibinyane, *Nanoscale Res Lett*, 10 (2000), p. 1007
4. Galo Cárdenas T and Silvana Salinas, *J. Chil. Chem. Soc.*, 49 (2004), p. 267-271
5. C. O. Areán, G. T. Palomino, A. A. Tsyganenko and E. Garrone, *Int. J. Mol. Sci.* 7, (2002), p. 764-776
6. <http://www.epa.gov/ttn/emc/ftir.html>

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

Докладът е рецензиран