

Изследвания върху състави и получаване на керамика за филтри

Ганка Колчакова, Иван Чомаков, Снежана Корудерлиева, Богдан Богданов

Studies on the compositions and receiving ceramics for filters: Compositions of faience waste masses with adding a waste mizel thilysin are prepared and porous ceramics by using the burn method in the temperature range 1100 - 1250°C was obtained. The apparent porosity of the samples reach to 45%. The microstructure type is cellular and capillary with pore middle size of 2 to 10µm.

Key words: Porouse ceramics, Filters, Waste materials.

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години усилията на научните колективи са насочени в разработването и синтеза на нови порести керамични изделия, които намират приложение като: топлоизолационни материали, филтри за пречистване на отделящите се газове от дизеловите и бензинови двигатели, филтри за пречистване на отпадни води и метални стопилки, получаване на тигли, тръби и други елементи с висока термична устойчивост /1-5/. Особено внимание се обръща на изходните материали, като все по-често приложение намират отпадни продукти от различни производства /6/.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящата работа е получаване на пореста керамика по метода на изгарящите добавки, която да намери приложение при филтруване на течности. За синтеза на пореста керамика са използвани следните изходни суровини: отпадни керамични маси от производството на фаянсови изделия – Рока, България и като изгаряща добавка отпаден мицел от производството на антибиотици.

Химичният състав на използваните керамични маси е представен в Табл.1.

Таблица 1
Химичен състав на изходните отпадни керамични маси, mass. %

маса	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	BaO	ЗН
I	50,30	1,35	23,12	2,24	0,42	0,41	2,08	1,10	-	-	-	19,40
II	63,43	0,40	17,26	1,23	1,86	-	2,47	2,80	3,59	0,068	0,05	6,81

Резултатите от анализа показват, че маса II е със състав близък до този на типична фаянсова маса, докато маса I има повишено съдържание на алуминиев и титанов оксиди и понижено съдържание на алкални оксиди. Маса I е значително по-едрозърнеста от маса II. Посочените керамични маси са използвани за по-нататъшни изследвания, без корекции за подобряване на спичането (смятане, внасяне на модифициращи добавки и др.). Целта е да се изследва възможността за директното им използване в практиката.

От проведенения РФА на маси I и II се установи, че двете маси се различават по минералогичен състав. За маса I се регистрират характерните отражения за каолинит ($d = 0,701; 0,412; 0,353; 0,248$) и β - кварц ($0,330; 0,301; 0,244$), което я причислява към глинеест фаянс. Маса II съдържа като основни кристални фази, освен каолинит и кварц, още албит и ортоклаз. Това я причислява към фелдшпатния фаянс.

Като изгаряща добавка е използван отпаден мицел от производството на антибиотика Тилозин, предназначен за ветеринарната медицина, с шам- продуцент *Streptomyces fradiae*. Това са мицели с разрушена структура, като определящ фактор

са органичния и неорганичен състав, които зависят предимно от изходния състав на хранителната среда, метаболитните продукти, използваните реагенти за обработка на културалната течност и в по-малка степен самият щам- продуцент. Средностатистически мицелите са с влага 60-80%. Отнесени към сухо вещество белтъкът е 15-25%; пепел 30-50%, като преобладаваща част се пада на перлита; въглеводороди 2-3% и мазнини 1-2%. За провеждане на изследванията са разработени състави на основа отпадни керамични маси I и II и като изгаряща добавка Тилозин в количество 5; 10; 15; 20; 40 и 60 mass.%.

Формуваните при налягане 50 МПа опитни образци се изсушават при 105⁰С. Изпитването е проведено във въздушна среда във високотемпературна камерна пещ „Naber“ с програмен регулатор „EUROTHERM“ 822 за контролирано водене на процеса. Пробите са изпечени в температурен интервал 1100 -1250⁰С , със скорост на покачване на температурата 5⁰/min, задръжка от 30 min и свободен режим на охлаждане.

Изпечените образци от двете маси се различават по цвят и структура. Тези от маса I са с червенокафяв цвят, дължащ се на завишеното съдържание на Fe₂O₃. Структурата им е грубозърнеста. Образците от маса II имат типичен за фаянсовата керамика цвят (светло бежево) с финозърнеста структура .

Резултатите от проведените изследвания на опитните образци, термообработени в интервал 1100 – 1250⁰С са представени в Табл.2.

Таблица 2
Свойства на изпечените образци след термична обработка при
T-1100⁰С

Добавка, mass.%	Състави от маса М I			Състави от маса М II		
	$\rho_{пр.} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	П _{пр.} , %	$\rho_{пр.} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	П _{пр.} , %
0						
5	1,60	25,9	41,44	1,94	14,2	27,54
10	1,54	27,3	42,04	1,80	15,7	28,30
15	1,50	28,9	43,35	1,75	16,5	28,90
20	1,45	30,2	43,79	1,66	17,9	29,70

Таблица 3
Свойства на изпечените образци след термична обработка при
T-1150⁰С

Добавка, mass.%	Състави от маса М I			Състави от маса М II		
	$\rho_{пр.} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	П _{пр.} , %	$\rho_{пр.} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	П _{пр.} , %
0						
5	1,81	17,0	30,77	1,98	12,6	24,94
10	1,76	19,6	34,50	1,96	13,1	25,67
15	1,71	21,6	36,39	1,93	13,5	26,05
20	1,67	22,4	37,40	1,90	13,9	26,41
40	1,53	25,7	39,32	1,71	15,8	27,01
60	1,48	28,4	42,03	1,52	18,1	27,50

Таблица 4

**Свойства на изпечените образци след термична обработка при
T-1180°C**

Добавка, mass. %	Състави от маса М I			Състави от маса М II		
	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %
0	1,92	14,9	28,60	2,05	9,20	18,86
5	1,85	17,3	32,00	1,99	9,52	18,94
10	1,83	18,3	33,58	1,97	9,84	19,38
15	1,75	20,5	35,87	1,95	10,02	19,53
20	1,73	21,5	37,17	1,92	10,27	19,71

Таблица 5

**Свойства на изпечените образци след термична обработка при
T-1220°C**

Добавка, mass. %	Състави от маса М I			Състави от маса М II		
	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %
0	1,95	13,5	26,32	2,27	0,32	0,72
5	1,87	14,8	27,67	2,21	0,39	0,86
10	1,83	15,7	28,73	2,13	0,47	1,00
15	1,80	16,2	29,16	2,07	0,51	1,05
20	1,79	17,5	31,36	2,00	0,58	1,16
40	1,62	20,3	32,88	1,86	1,00	1,86
60	1,54	23,1	35,57	1,62	2,00	3,24

Таблица 6

**Свойства на изпечените образци след термична обработка при
T-1250°C**

Добавка, mass. %	Състави от маса М I			Състави от маса М II		
	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %	$\rho_{\text{пр.}} \cdot 10^{-3},$ kg/m ³	ВП, %	$\Pi_{\text{пр.}},$ %
0	1,96	12,8	25,24	2,31	0,21	0,49
5	1,91	13,7	26,01	2,27	0,25	0,57
10	1,86	14,4	26,82	2,23	0,37	0,83
15	1,83	15,6	28,58	2,18	0,45	0,98
20	1,81	16,0	29,01	2,15	0,52	1,12

Анализът на резултатите показва, че маса II се спича по-интензивно в тесен температурен интервал, в сравнение с маса I. При температура 1250°C тя достига почти нулева водопоглъщаемост при привидна плътност $2,31 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. При същите условия маса I има водопоглъщаемост 12,8% ($\rho_{\text{пр}} - 1,96 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$).

Количеството на въведената изгаряща добавка определено влияе върху характеристиките на керамиката от двете маси, което се изразява в повишаване на

водопоглъщаемостта и привидната порестост и понижаване на привидната плътност.

Влиянието на температурата върху привидната порестост в интервала на термообработка е различно при различните температури. При най- ниската температура, изменението на $\Pi_{пр.}$ с увеличаване съдържанието на изгаряща добавка и за двете маси е в тесни граници 2-2,5%, дължащо се на недостатъчното спичане. С напредване на спичането, количеството на въведената добавка е определящо за формиране на порестата структура. Влиянието на изгарящата добавка при по-добре спичащата се маса II е значително по-слабо – още при 1180°C изменението на порестостта на съставите е около 1% (18,86-19,71 %), докато за съставите от маса I това изменение е около 10%.

Увеличаването количеството на изгарящата добавка на 40 и 60% при температури на изпичане 1150°C и 1200°C не води до съществено нарастване на порестостта, като в случая може да се предположи, че това се дължи на подобряване технологичните свойства на преспраха в посока повишаване на суровата плътност и оттам, интензифициране на спичането.

При най-високата температура на изпичане 1250°C, изменението на порестостта с увеличаване количеството на изгарящата добавка (от 0 до 20%) е в рамките на 4% за съставите от маса I и 1% за съставите от маса II.

Изменението на водопоглъщаемостта корелира с това на привидната порестост. За съставите от маса II в температурния интервал 1100 -11800C се наблюдава изменение на водопоглъщаемостта в граници 9-18%. С повишаване на температурата на изпичане тя рязко намалява до 0,32-2,0%. Това се дължи на интензивното спичане на маса II в температурния интервал 1200-1250°C, което е в съответствие с факта, че тя е от типа фелдшпатен фаянс.

Резултатите за привидната плътност показват , че съставите от маса II се спичат по-добре в изследвания температурен интервал, поради което имат по-висока привидна плътност и много ниска водопоглъщаемост. Обемът на откритите пори е повече от 50% от общия обем на порите.

Поради грубозърнестия строеж на маса I, съставите от нея се спичат по-трудно. С повишаване температурата на изпичане водопоглъщаемостта и привидната порестост намаляват почти двойно, но остават значително високи (съответно 16,0.10³kg/m³ и 29,01%), докато за съставите от маса II водопоглъщаемостта е почти нулева при минимална порестост.

В температурния интервал 1100-1180°C разликите между водопоглъщаемостта и привидната порестост е около 40%, а в интервал 1200-1250°C, с интензифициране на спичането на съставите от маса II, тази разлика нараства в пъти, поради рязкото намаляване стойностите на тези параметри за съставите от маса II. Наличието на CaO в маса II определя по-тесен интервал на спичане в сравнение с маса I, което води до рязкото намаляване на водопоглъщаемостта.

Установено е, че синтезираните продукти от двете маси имат еднакъв фазов състав - мулит, β - кристобалит и анортит.

Микроскопските изследвания са проведени в отразена светлина на микроскоп Dokuval – Pol. Изследвани са образци от маси I и II , състави с 5 и 20% изгаряща добавка, изпечени при 1180°C и 1220°C .

Въпреки, че методът на изгарящите добавки води до създаване на слабо контактуващи помежду си пори, в нашия случай, поради спецификата на добавката (пастообразен органичен продукт) се създават възможности за създаване на канални пори, които контактуват и с граничните повърхности на образците. Размерът на порите варира от 5-25 μm , като се наблюдават и участъци на свързани пори и разкъсвания с продълговата и неправилна форма, наподобяващи микропукнатини. При температура на изпичане 1220°C ,вследствие на интензивното уплътнение, последвано от свиване на материала, се наблюдава намаление

размера на порите и частично заличаване на разкъсванията. Трябва да отбележим, че в случая влиянието на температурата върху формирането на порестата структура е по-силно изразено, отколкото това на изгарящата добавка. Не се наблюдава значителна разлика при формиране на порестостта с нарастване количеството на порообразуващата добавка (от 5 на 20%), което е установено и при измерване на физичните параметри. Това най-вероятно се дължи и на нарастване количеството на перлитовата съставка на добавката, която се явява интензификатор на спичането.

Образците от маса II притежават една значително по-еднородна структура на добре спечена керамика. Размерът на регистрираните пори е 2-10 μm , като не се наблюдават сраствания и разкъсвания. С повишаване на температурата техният размер намалява. И в този случай влиянието на добавката е по-слабо изразено, отколкото влиянието на температурата. Формираната структура е клетъчна и капилярна, което е предпоставка за пригодността на получения материал за изграждане на филтърни системи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвани са два вида отпадъчни маси от производството на „Рока“ – България и е установено, че маса I е глинест фаянс, а маса II – фелдшпатов фаянс. Доказано е, че отпаден мицел от производството на антибиотика Тилозин, предназначен за ветеринарната медицина, с щам продуцент *Streptomyces fradiae* е подходящ като изгаряща добавка. Установено е, че образците от съставите на маса I в избрания интервал на термообработка притежават привидна порестост 43-25%, което корелира с литературните данни за метода на изгарящите добавки. Определената привидна порестост за образците от съставите на маса II е в граници 29-0,5%, дължащо се на интензивното спичане на маса II. Основните кристални фази изграждащи керамичния череп са: мулит, анортит и β -кристобалит. Получената порестост е клетъчен и капиларен тип, с размер на порите 2-25 μm . Резултатите от проведените изследвания са предпоставка за приложение на синтезираната пореста керамика като филтър за течности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Innocentini M.D.M., P.Sepulveda, V.P.Salviny at.al., J.Am.Ceram.Soc., 1998, 81, 12, 3349-3352.
- [2] Innocentini M.D.M., V.P.Salviny, J.Cury at.al., Amer.Ceram.Soc.Bull., 1999, 79, 9, 78-84.
- [3] Sousa E., C.B.Sievelra at.al., Advances in Appl. Ceramic, 2005, 104, 1, 22-29.
- [4] Foseco GmbH, Illustrierte Information, Jahrbuch 2000.
- [5] Азаров С.М., Т.А.Азарова, А.И.Патъко, Н.В.Мильвит, С.В.Шемченко, Стекло и керамика, 2008, 3, 23-25.
- [6] Суворова О.В., Макаров Д.В., Плетнева В.Е., Стекло и керамика, 2009, 7, 22-24.

За контакти:

Докторант Ганка Колчакова, Катедра „Технология на материалите и материално – знание“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, тел: 056 858 234, e-mail: gkolchakova@abv.bg

Докладът е рецензиран.