

MULLITE CERAMIC PIGMENTS OBTAINED FROM BIOWASTE - RICE HUSK

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD

Eng. Mariela Minova, PhD student

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: fila_03@abv.bg

E-mail: minova_m@abv.bg

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Department of Chemical, Food and Biotechnology

“Angel Kanchev” University of Ruse

E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

Abstract: One of the relatively newest and promising ceramic pigments are those obtained on the basis of the mineral mullite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), in the crystal lattice of which colored chromophore ions are incorporated. In addition to high colouring ability, these pigments have high temperature stability, insolubility in silicate melts and high reflectivity. The aim of the present work is to synthesize mullite pigments from waste raw materials (rice husk ash), colored with five chromophore elements, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, by solid-phase synthesis method and to characterize their properties. Biowaste - rice husk burned at 650°C was used as a source of SiO_2 . The synthesized materials were investigated mainly by X-ray phase analysis and spectrophotometric color measurement using a Lovibond Tintometer RT 100 Color.

Keywords: mullite ceramic pigments, rice husk, colored chromophore ions

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда ѝ придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на високи температури, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината (Li J., Kumari L. S. & Subramanian A. 2022), (S. Vachvarov. 2003). Тези цветни неорганични вещества са с висок коефициент на пречупване на светлината, неразтворими във вода, органични разтворители и свързващи материали, но имат способността да се диспергират в тях, като ги оцветяват с определен цвят (Heerah M. Z., Galobardes I. & Dawson G. 2021).

Едни от сравнително най-новите и перспективни керамични пигменти са тези, получени на основа минерала мулит, в кристалната решетка на който се внедряват цветни хромофорни йони (Ramos P.A.V., Albuquerque D.M.S. & Pereira J.C.F. 2021).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Експеримент

Целта на настоящата изследователска работа е да се синтезират мулитови пигменти от отпадни суровини- пепел от оризони люспи, оцветени с пет хромофорни елементи - Cr, Fe, Co, Cu, Ni, по метода на твърдофазния синтез и да се охарактеризират техните свойства.

Методи на анализ

Синтезираните материали бяха изследвани главно чрез рентгенофазов анализ и спектрофотометрично измерване на цвета.

Рентгеноструктурни изследвания

Изследването на прахови образци е осъществено чрез използване на рентгенов дифрактометър D2 PHASER AXS-Bruker, с рентгенова тръба с медно лъчение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$. При провеждане на експериментите се използва следният режим на работа: ток 10 mA и напрежение 30 kV.

Спектрофотометрично измерване на цвета

Числен израз на зрителното усещане на цвета ни дава спектрофотометричният метод. Измерванията са извършени на спектрален фотометър тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour.

Изследвания върху шихтите

Приготвят се шихти за пигменти от изходни суровини Al_2O_3 и SiO_2 , като SiO_2 е внесен под формата на пепел от изгорени при 650°C оризови люспи. РФА доказва, че SiO_2 в пепелта е в аморфна форма, което го прави много реактивоспособен. Към шихтите е прибавен 5 % хромофор /Таблица 1/. Избраните хромофори са Cr , Fe , Co , Cu , Ni , внесени респ. чрез $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe_2O_3 , Co_2O_3 , CuO и NiO – за състави MRH 1 – MRH 5. Количествата от материалите по рецептата за 100g шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g, след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERISETTE – 6 на фирма “FRITSCH” на сухо.

Таблица 1 Състави на шихтите, получени от пепел от оризови люспи.

№	Състав	Вид хромофор
1	MRH 1	Cr
2	MRH 2	Fe
3	MRH 3	Co
4	MRH 4	Cu
5	MRH 5	Ni

На фиг. 1 е показана технологична схема за синтез на мулитови пигменти по метода на твърдофазно спичане.



Фиг. 1 Технологична схема за синтез на мулитови пигменти.

Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване $300 \div 400^\circ\text{C}/\text{час}$ при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при температури 1400°C и 1450°C .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изследвания върху синтезираните пигменти

На фиг. 2 са представени снимки на изходните шихти и готовите пигменти.

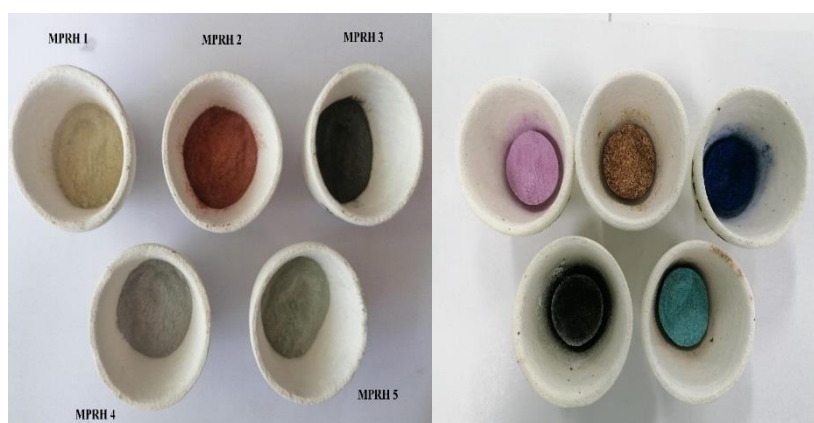
РФА

Резултатите от РФА са дадени на фиг. 3 – 6. Освен мулит на фиг.3 се наблюдава и остатъчен корунд Al_2O_3 . Освен мулит на фиг.4 се наблюдава остатъчен корунд и минимално количество Co_3O_4 . Освен мулит на фиг.5 се наблюдават остатъчен корунд и минимално количество CuO . Освен мулит на фиг.6 се наблюдават остатъчен корунд и минимално количество $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

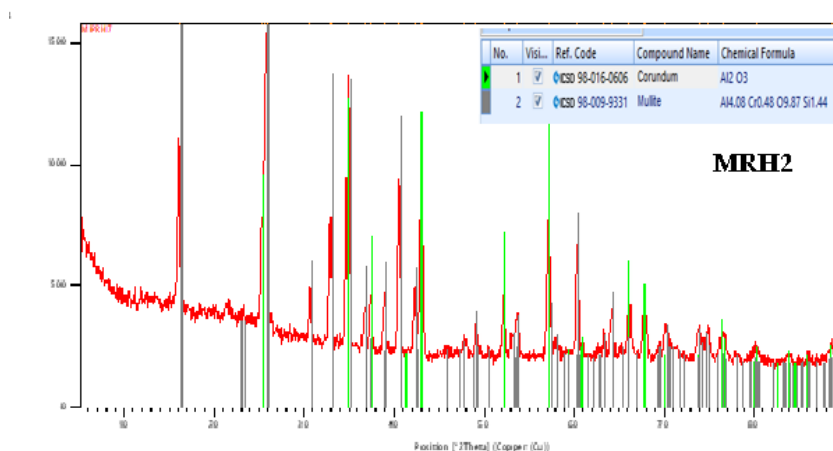
Спектрофотометрично измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В таблица 2 са представени резултатите от измерванията.

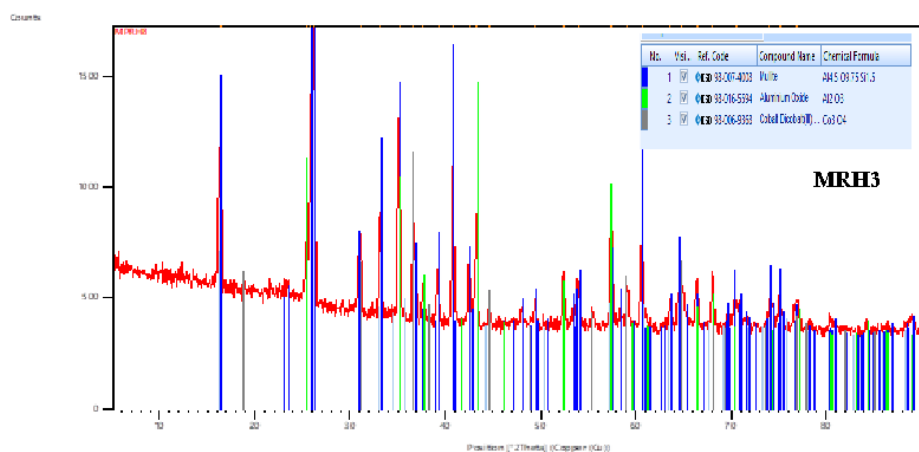
С най-добри цветови характеристики е пигмента с хромофор кобалт /състав MRH 3/ - $b^* = -27.4$. В пепелта на оризови люспи има остатъчни елементи, които играят ролята на минерализатор и с същото време спомагат за по-голямата интензивност на оцветяването.



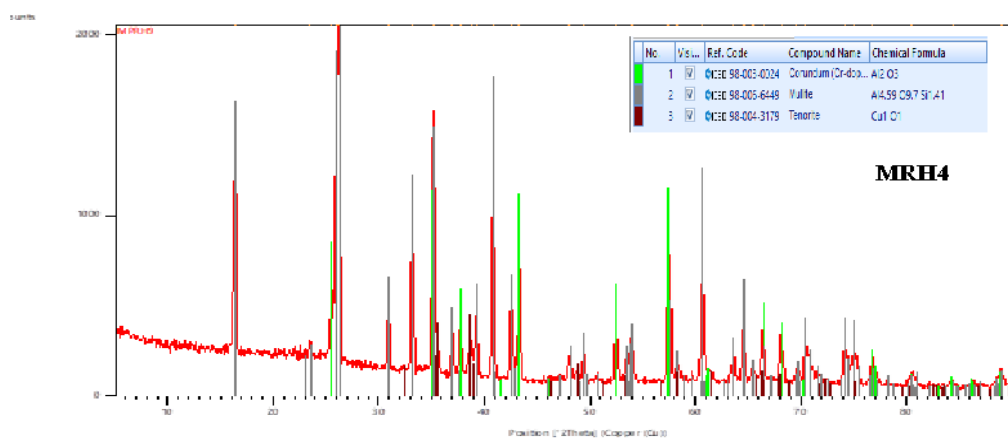
Фиг. 2 Снимки на изходните шихти и готовите пигменти със състави MRH1- MRH5.



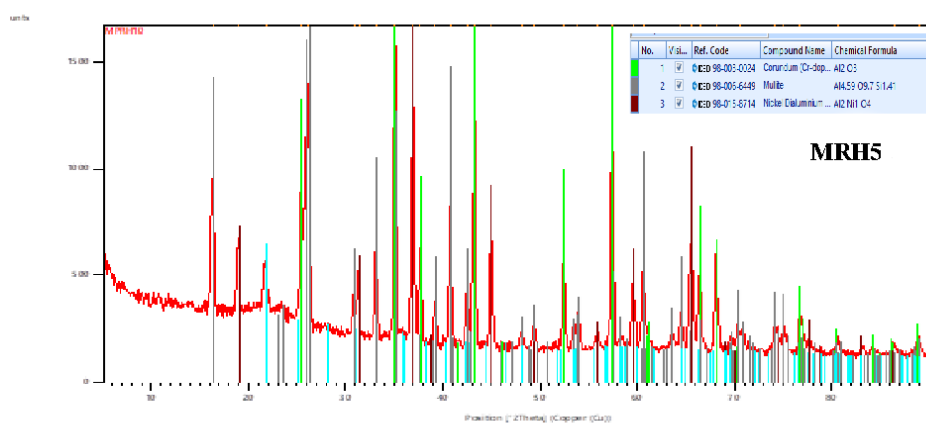
Фиг. 3 РФА на състав MRH 2



Фиг. 4 РФА на състав MRH 3



Фиг. 5. РФА на състав MRH 4



Фиг. 6. РФА на състав MRH 5

Таблица 2. Цветови координати на проби със състави MRH 1 - MRH 5

№ на пробата	T, °C	Цвят	L*	a *	b *
MRH 1	1450		77,2	6,8	-2,2
MRH 2	1450		54,8	8,9	17,4
MRH 3	1450		37,3	2,5	-27,4
MRH 4	1450		32,6	-2,3	3,7
MRH 5	1450		72,7	-13,7	-4,5

ИЗВОДИ

1. Синтезирани са керамични пигменти на основа минерала мулит по метода на твърдофазно спичане чрез въвеждането на Co, Ni, Cu, Fe и Cr като хромофорни елементи. Като източник на SiO₂ е използван биоотпадък – изгорени при 650 °C оризови люспи.

2. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез.

3. Проведеният РФА доказва, че при съставите, синтезирани и при двете температури основната кристална фаза е от минерала мулит. В повечето случаи се наблюдават и вторични фази от непрореагирал SiO₂ и Al₂O₃.

4. Доказана е възможността за замяна на чистия силициев диоксид с такъв, получен от окислени оризови люспи, при което се наблюдава основна фаза мулит - 3Al₂O₃2SiO₂.

REFERENCES

Heerah M. Z., Galobardes I. & Dawson G. (2021). Characterisation and control of cementitious mixes with colour pigment admixtures, *Case Studies in Construction Materials*, 1, e00571.

Li J., Kumari L. S. & Subramanian A. (2022). Solid state inorganic color pigments: Ancient to modern, Reference Module in Chemistry, *Molecular Sciences and Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00168-0>.

Ramos P.A.V., Albuquerque D.M.S. Pereira J.C.F. (2021). Numerical simulation and optimization of the ceramic pigments production process using microwave heating, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169, 108567.

S. Bachvarov. (2003). Technology of ceramic products and materials, Sarasvati.