

Олекотени керамични материали с пълнител от биоотпадъци

Ирена Марковска, Богдан Богданов, Янчо Христов, Димитър Георгиев,
Димитър Русев

Lightweight ceramic materials filled with bio-waste: *Lightweight ceramic materials in the form of bricks and blocks are widely used in modern construction. They may be obtained by adding of rice husk, rye straw, etc, as porous forming materials. Rice husk is a major by-product of the rice milling industry. Its utilization as a valuable product has always been a problem. Various technologies for utilization of rice husk through biological and thermochemical conversion are being developed.*

The purpose of this work is to develop lightweight ceramic materials with clay matrix and filler of rice husk and examine their main physicochemical properties. The results obtained allow to suppose that the materials synthesized on the basis of waste materials can be used as lightweight materials for construction purpose.

Key words: *lightweight ceramic materials, properties, bio-waste*

ВЪВЕДЕНИЕ

Олекотените керамични материали във вид на глинени тухли и блокове намират все по – широко приложение в съвременното строителство. Един от начините за тяхното получаване е като към глината се добави поробразовател от биопроизход – напр. оризови люспи, слама от ръж, ечемик и т.н. [1-3]. Използването на тези горими материали за поробразователи при производството на олекотени термоизолационни тухли има две главни предимства: необходимост от по-малко енергия, поради голямото количество енергия, която се отделя при изгаряне на биопродукта, като в същото време това е една алтернативна възможност за ефективно оползотворяване на огромни количества отпадна суровина [4,5].

Оризовите люспи са главен съпродукт при производството на ориза. Проучванията показват, че в световен мащаб нараства интересът към този биопродукт. Това е свързано с безспорното лидерство на ориза като зърнена култура, отпадъците от която не могат да бъдат използвани като пълноценна храна, тор или гориво. Оползотворяването на полезните съставки на оризовите люспи в качеството на енергиен източник [6] и на други полезни компоненти е проблем, който получава заслужено внимание [7-10].

Целта на настоящата работа е да се разработят олекотени керамични материали с пълнител от оризови люспи и да се изследват техните свойства.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРАБОТА

Методи

Изследванията са извършени главно с методите на рентгеноструктурния анализ, сканиращата електронна микроскопия и диференциално - термичния анализ (ДТА).

ДТА. Експериментите са извършени с дериватограф от системата F. Paulik, I. Paulik и L. Erdely (Унгария). Използвани са проби от по 100 mg. Скоростта на нагриване е 10 град/мин. до 900 °С, а степенята на разлагане на фракции в интервала 0,1 – 0,9. ТГ, ДТА и ДТГ бяха регистрирани с фотографично с 1 mg чувствителност. Като стандартен материал е използван алуминиев оксид.

СЕМ. Електронно - микроскопските снимки са извършени със сканиращ електронен микроскоп Tesla BS 340 (Чехия) в режим на вторични електрони при ускоряване от 20 kV.

РФА. Рентгеноструктурните изследвания са проведени по метода на праховата дифракция на широкоъгълен рентгено-структурен апарат с гониометър URD-6 (Germany) при кобалтов анод и K_{α} лъчение.

Съдържанието на SiO_2 в твърдия остатък е определено след обработка с флуороводородна киселина.

Материали

Като основни изходни материали са използвани:

- каолинова глина, онечистена с примеси от железни и органични съединения, чийто състав е даден в таблица 1;

- оризови люспи – сурови и термично третирани в кислородна среда.

Суровите оризови люспи (сламата) имат приблизително следните размери: 8 – 10 mm дължина, 2,0 – 2,5 mm ширина и 0,10 – 0,15 mm дебелина.

Таблица 1 Оксиден състав на глината

оксид	Мас. %
SiO_2	54,07
Al_2O_3	28,11
Fe_2O_3	2,15
TiO_2	1,16
Na_2O	0,90
K_2O	2,01
CaO	1,03
MgO	1,56
ЗН	9,01

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

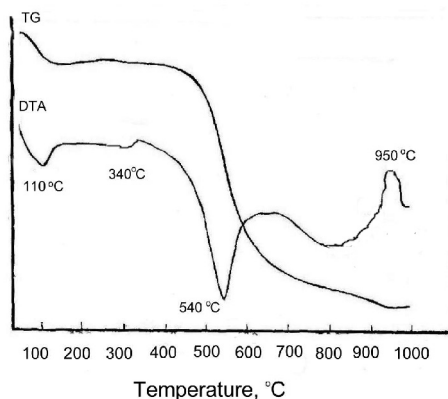
Изследвания върху оризови люспи

Процесът на деструкция на оризовите люспи е изследван посредством ДТА. Пробите се нагряват до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ със скорост на нагряване $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ в статична въздушна среда. При нагряването първоначално се отделя физически адсорбираната вода (5%), а впоследствие протича пиролиз с образуването на твърд остатък (26%), в който съдържанието на SiO_2 е около 91,6%. При настоящия експеримент са използвани сурови или термично третирани оризови люспи. Суровите оризови люспи (сламата) са първоначално нарязани на малки парчета, които впоследствие са смлени в топкова мелница и накрая пресяти през сито с размер на светлия отвор 1 mm. Термично третирани са получени при изгаряне в кислородна среда в температурния интервал $400 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. За целите на експеримента са използвани тези, изгорени при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Според проведения рентгеноструктурен анализ при температури от порядъка на $600\text{ }^\circ\text{C}$, силициевия оксид в люспите все още е в активна аморфна форма, което в комбинация с порестата структура на пепелта я прави много реактивоспособна в процеса на сичане на образците.

Изследвания върху глината

Минералогичният състав на глината е определен посредством РФА. Основните фази, които се наблюдават са: кварц, каолинит, фелдшпат и магнетит. На фиг. 1 са представени ДТА и ТГ кривите на използваната глина. От проведения ДТА анализ на глината се вижда, че се появява широк ендоефект при около $110\text{ }^\circ\text{C}$ поради отделянето на физически свързаната вода в каолина, което се съпътства с около 1% загуба на тегло. При $340\text{ }^\circ\text{C}$ се появява екзопик, дължащ се на наличието на минерала магнетит, което се съпровожда с около 1, 15% загуба в теглото, той е последван от широк ендоефект при около $540\text{ }^\circ\text{C}$, дължащ се на разпадането на

глинестите материали и отделяне на химически свързаната вода в глината, което е съпроводено с около 6% загуба на тегло. При около 950 °С се появява отново екзопик, свързан с процесите на формиране на нови фази, което е съпроводено с 1, 20% загуба на тегло.



Фиг. 1 ДТА и ТГ криви на използваната глина

Технологичните свойства на глинестите материали зависят главно от степента на тяхната дисперсност [11]. Зърнометричният състав на глината влияе върху редица свойства като плътност, свиваемост, порестост и др. Посредством ситов анализ е определен фракционалният състав на използваната глина. Резултатите показват, че в най-голямо количество е фракцията под 63 μm . Разпределение на частиците на глината по фракции са дадени в таблица 2.

Таблица 2. Фракционен състав на глината

Размер на частиците, μm	Фракция, %
≥ 500	1
500 - 125	8
125 - 63	10
≤ 63	81

Известно е, че зърнения състав на глината играе важна роля и върху мразоустойчивостта [11]. Данните от определенията за зърнометричния състав на използваната от нас глина са предпоставка за висока мразоустойчивост на тухлите, изработени от нея.

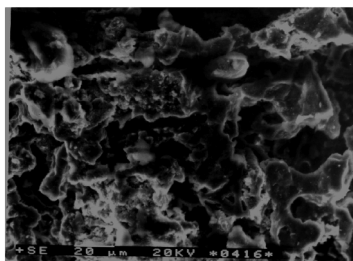
Изследвания върху глинестите материали с добавка от оризови люспи

На база глинена матрица и сурови или термично третирани оризови люспи са синтезирани 11 вида пробни образци, чиито състави са дадени в таблица 3. Пробните образци бяха формувани чрез полусухо пресуване.

Таблица 3 Състави на пробните образци, %

№	глина	Сурови люспи	Изгорени люспи
1	100	-	-
2	99	2	-
3	98	3	-
4	97	4	-
5	96	5	-
6	95	6	-
7	99	-	3
8	98	-	4
9	97	-	5
10	96	-	6
11	95	-	7

На фиг. 2 е представена сканираща микрофотография на състав № 9 със глинена матрица, армирана с термично третираны оризови люспи.



Фиг. 2 СЕМ на проба от състав № 9

Определени са някои от основните физико-механични свойства на синтезираните образци, като плътност, водопоглъщаемост, порестост. Данните от анализите са представени в таблица 4.

Таблица 4. Свойства на изпечените образци

състав	Плътност, g/cm^3	Водопоглъщаемост, %	Привидна порестост, %
1	1,72	21,60	37,13
2	1,63	22,25	37,60
3	1,61	24,90	40,44
4	1,56	26,92	41,93
5	1,53	27,81	43,85
6	1,47	29,71	45,11
7	1,69	22,10	37,21
8	1,63	24,60	39,75
9	1,60	26,10	41,22
10	1,56	27,29	42,59
11	1,53	27,81	42,85

Резултатите показват, че плътността на синтезираните материали варира в границите от 1,70 до 1,53 g/cm^3 , а водопоглъщаемостта им е в рамките от 22 до 28%. Плътността намалява с повишаване на добавката от оризова слама и пепел от

оризови люспи в брикетите, като в същото време привидната плътност и водопоглъщаемостта нарастват. Това може да се свърже и с големите загуби при накаляване, които при оризовата слама са около 80%, а при пепелта от оризови люспи – 16 %. Като цяло образците, синтезирани от глина и пепел от люспи са с по-добри физико механични свойства, в сравнение с тези синтезирани от глина и оризова слама. Резултатите от проведени анализи показват, че избраната глина може да се използва за направа кухи топлоизолационни тухли.

ИЗВОДИ

На база оризови люспи и глинена матрица са разработени редица олекотени керамични материали.

Оризите люспи – сурови и термично третирани са много добър порообразувател. Синтезираните материали са с порестост в границите от 37 до 43 %. При използване на оризови люспи, изгорени при 600 °С във въздушна среда, силициевия оксид в люспите все още е в активна аморфна форма, което в комбинация с порестата структура на пепелта я прави много реактивоспособна в процеса на спичане на образците.

Направеният РФА показва, че основните фази, които се наблюдават са: кварц, каолинит, фелдшпат и магнетит. Образците, получени от глина и пепел от люспи имат по-високи физико - механични свойства, в сравнение с тези синтезирани от глина и оризова слама.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. I. Ugheoke, E. O. Onche, O. N. Namessan, G. A. Asikpo, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 9 (2006), 167
- [2] M. A. Rahman, International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 9 (2) 1987) 105 - 108
- [3] G. Marahleh, Amer. J. Appl. Sci. 2 (4) (2005) 778.
- [4] A.S. Vlasov, A.I. Zaharov, O.A. Sarkisyan, N.A. Lukashev, Ogneupory (10) (1991) 15.
- [5] L.A. Lyubchev, I.G. Markovska International symposium "Ecology 93", Sept. 9-11, 1993 Bourgas, Bulgaria, 32 .
- [6] A. Jain, T. Rajeswara Rao, S. Sambhi and P. Grover, Biomass and Bioenergy 7 (1994) 285.
- [7] A. Chakravety, P. Mishra and K. Banerjee , Thermochim. Acta 94 (1985) 267.
- [8] A. Sharma and T.Rajeswara Rao, Bioresource Technol. 67 (1999) 53.
- [9] D.M. Ibrahim and M. Helmy, Thermochim. Acta 45 (1981) 79.
- [10] M. Devan, Proc. Nat. Workshop on rice husk for Energy, Vigian, Bhawan, New Delhi, 1982, p. 35.
- [11] Технология на керамичните изделия и материали, под ред. на С. Бъчваров, София, Сарасвати, 2003.

Благодарност: Авторите изказват своята искрена благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на Образованието, Младежта и Науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка.

За контакти:

Доц. д-р. Ирена Марковска, Университет "Проф. д-р Асен Златаров",
8010 Бургас e-mail: imarkovska@btu.bg

Докладът е рецензиран.