

## Изследване влиянието на количеството добавка и температурата на термообработка при формиране структурата и свойствата на порест материал от отпадъчни продукти

Ганка Колчакова, Иван Чомаков, Снежана Корудерлиева, Богдан Богданов, Янчо Христов

*Study of the influence of additives and temperature on the structure forming and properties of poroise materials from waste products: Using a bottle-glass waste,  $\text{CaCO}_3$  and fly-ash a poroise materials are obtained. The influence of the poroising additives concentration and the heating temperature are studied. The apparent density, porosity, mechanical and microstructural properties are measured.*

**Key words:** bottle-glass, fly-ash, porosity microstructure

### ВЪВЕДЕНИЕ

Синтезът на порести неорганични материали е приоритетна изследователска област през последните години предвид многоцелевото им приложение. [1-4].

Използването на отпадъчни продукти от промишлеността и бита като изходни суровини води до реализиране на икономии от рециклирането им и разрешаване на екологични проблеми [5-9].

Настоящото изследване има за цел установяване влиянието на количеството въведена добавка и температурата на термообработка върху формиране на структурата и свойствата на порестия материал.

### Суровини и техника на експеримента

За провеждане на експеримента са използвани следните изходни суровини: отпадъчно безцветно и синьо бутилково стъкло, порообразуваща добавка -  $\text{CaCO}_3$  (природен) и пепел от ТЕЦ. Химичният състав на стъклото и пепелта са представен в Табл.1.

Данните в Табл.1 показват, че стъклата са с почти еднакъв химичен състав, което от своя страна предопределя еднаквост на свойствата им като плътност, интервал на пластичност, вискозитет и температура на топене. Оцветителят  $\text{CoO}$ , по литературни данни [10], не оказва влияние върху посочените свойства.

Синтезът на порестите материали е осъществен с въвеждане на добавка  $\text{CaCO}_3$ , която се дисоциира в процеса на термообработка и води до разпенване на вискозната стъкломаса.

**Таблица 1**  
**Химичен състав на отпадъчно стъкло и пепел от ТЕЦ, mass.%**

Суровини	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{R}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{CoO}$	З.Н
Бутилково безцветно	71,60	1,60	9,20	2,50	14,40	0,35	0,35	-	-
Бутилково цветно	72,10	2,00	9,50	2,00	13,55	0,35	0,20	0,30	-
Пепел от ТЕЦ	51,40	23,30	3,20	1,70	04,50	8,10	0,80	-	7,00

Отпадъчното бутилково стъкло се фритова чрез термошок, след което се зарежда в планетарна топкова мелница "Retsch PM-4" – Германия, при съотношение стъкло: мливни тела : вода = 1 : 1,5 : 1. Смилането се извършва в продължение на 6 часа. Смляното стъкло се суши при  $105^\circ\text{C}$ , като чрез ситов анализ е установен следния фракционен състав:

- фракция <  $63\mu\text{m}$  - 66,0%

- фракция > 63 $\mu$ m < 125 $\mu$ m - 29,5%
- фракция > 125  $\mu$ m < 250 $\mu$ m - 4,5%

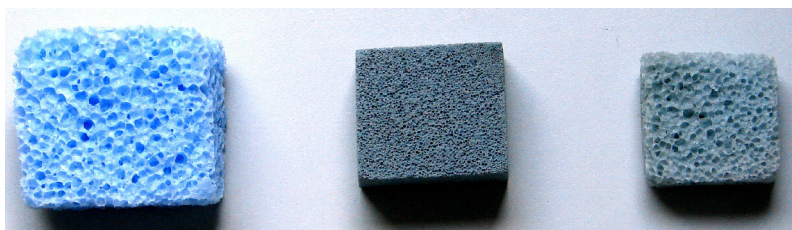
### ЕКСПЕРИМЕНТ

Изследването е проведено с фракция стъкло < 63 $\mu$ m. Използваният CaCO<sub>3</sub> е с едрина на частиците < 63 $\mu$ m. Рецептурният състав на изходните шихти е представен в Табл.2.

**Таблица 2**  
**Рецептурен състав на изходните шихти, mass. %**

състав	Отпадъчно стъкло	CaCO <sub>3</sub>	Пепел
I	99,0	1,0	-
II	97,5	2,5	-
III	95,0	5,0	-
IV	85,0	5,0	10

Суровините се хомогенизират в топкава мелница в продължение на 30min. Формуването на пробните образци е осъществено в метална матрица с диаметър 30 и 50mm, чрез хидравлично пресуване при налягане 50MPa. Като временна технологична свързка е използван 8%-ен воден разтвор на ПВА. Термообработката е проведена в огнеупорна матрица в суперканталова пещ "Naber LHT", Германия. Скоростта на покачване на температурата е 15°C/min., а изотермичната задръжка при максималната температура е 30min. Получените образци на цвят са сини и светлозелени, а тези с добавка пепел са кафяви. На Фиг.1 е показана снимка на синтезираните образци.



**Фиг.1 Синтезирани порести материали.**

За установяване температурата на синтез на порестия материал са определени интервал на пластичност и температура на топене на използваните стъкла чрез диференциално термичен анализ на апарат "MOM", Унгария.

Фазовият състав на синтезираните продукти е определен с апарат „Sistem D 500 Siemens”, Германия с компютърно управление и медно монохроматизирано лъчение при 40kV/30mA.

Структурните определения са извършени със светлинен стерео микроскоп на фирма " Karl Zeiess Yena", Германия.

Получените образци са охарактеризирани по отношение на привидна плътност, порестост и якост на натиск.

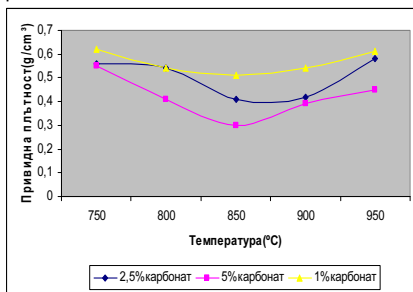
Определянето на привидната плътност е извършено по метода на хидростатичното теглене, порестостта е изчислена по стандартна методика [11], а якостта на натиск е установена на лабораторна преса тип "K.H.Heckert-10", Германия.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

ДТА на стъклата е извършен до температура 1000°C със скорост на повишение на температурата 10°C/min. ДТА - кривите на двете стъкла са почти еднакви, като се наблюдава разлика от 30°C за началото на интервала на пластичност (690°C за безцветното и 720°C за синьото стъкло). Температурата на топене на стъклата започва от 950°C. Този резултат ни показва, че ако се цели разпенване на стъклото в пластично състояние, то температурният интервал е необходимо да бъде от 800-900°C, а ако разпенването се провежда в стопено състояние, термообработката е необходимо да се проведе при 950-1100°C. Разлагането на калцита е в температурния интервал 750-900°C [12]. Температурите на термообработка са избрани в интервала от 750-950°C.

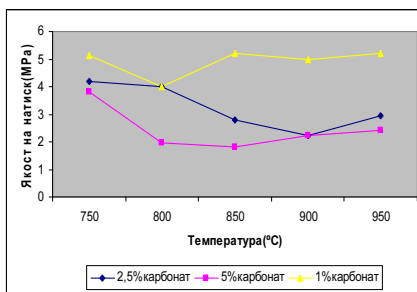
От проведения РФА се установи, че синтезираните порести материали са стъклокристални. За съставите с CaCO<sub>3</sub> се регистрира кристална фаза β-воластонит (CaO.SiO<sub>2</sub>). Интензитетът на характерните отражения нараства с увеличаване процентното съдържание на CaCO<sub>3</sub> и температурата на термообработка. При състава с пепел се регистрират и кристални фази авгит и паргасит.

Резултатите, получени след измерване на привидна плътност и якост на натиск на получените материали в зависимост от температурата на термообработка, са представени на Фиг.2 и Фиг.3.



Фиг.2

Изменение на привидната плътност с повишаване на температурата за състави I-III



Фиг.3

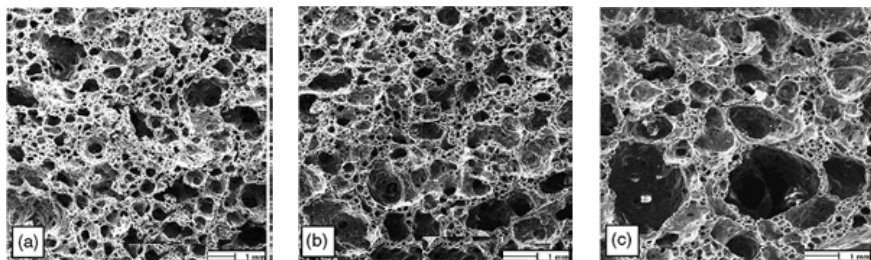
Изменение на якостта на натиск в зависимост от температурата за състави I-III

От зависимостите на Фиг.2 се вижда, че в изследвания температурен интервал до 850 °C привидната плътност и при трите състава намалява, като най-ниски стойности имат образците от състави II и III ( 0,42; 0,37g/cm<sup>3</sup>) като това се дължи на по-голямото количество CaCO<sub>3</sub>. От 900-950°C се наблюдава увеличаване на привидната плътност, което според нас е в следствие намаляване вискозитета на стъклото, намаляване размера на порите и удебеляване на клетъчните стени. Въведения CaCO<sub>3</sub> при тези температури почти напълно се е дисоциирал и допълнително порообразуване не може да се очаква. При тези температури се наблюдава и увеличаване количеството (по интензитет) на горе споменатите кристални фази. Привидната плътност е от 0,46-0,42 g/cm<sup>3</sup>, а якостта на натиск е 2,26-3,00MPa.

При температура на термообработка 850 °C порестостта на синтезираните образци е от 70-90%, в зависимост от количеството на добавката.

По правило порестите материали, получавани по метода на дисоциираща добавка, се характеризират със значителен обем контактуващи и канални пори, в следствие отделящата се газова фаза. Синтезираните от нас стъклокристални материали също притежават свързани и канални пори и ниска закрита порестост, което се установи при водонасищането на образците и микроскопските изследвания.

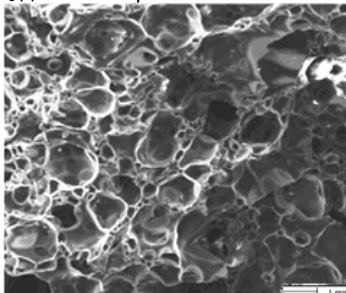
Микроскопските изследвания на структурата при температура 850 °С са показани на Фиг.4. От снимките може да се установи, че при състав I порите имат размер до 1mm, а с нарастване количеството на CaCO<sub>3</sub> размерът им достига до 5mm. Малкият размер на порите и тяхното хомогенно разпределение в състав I води до по-голяма якост на натиск (5,5MPa) в сравнение със състав II (2,81MPa), независимо, че порестотта им е близка (състав I - 78% порестост, състав II - 85% порестост).



**Фиг.4 Изменение на микроструктурата при 850°C :**  
**a) 1mass.% CaCO<sub>3</sub> , b) 2,5mass.% CaCO<sub>3</sub> , c) 5mass.% CaCO<sub>3</sub>**

Използването на 5mass.% CaCO<sub>3</sub> до 850°C формира значително по-неравномерна пореста структура, характеризираща се с големи кухини и локални спечени участъци, порестост – 89% и има по-малка стойност на якост на натиск – 1,81MPa. Най-добри резултати са постигнати с използването на 2,5mass.% CaCO<sub>3</sub> при температура 850°C. Микроструктурата е хомогенна, порите са с кръгла или леко издължена форма и размер до 2mm. Привидната плътност е 0,42g/cm<sup>3</sup>, а якостта на натиск 2,81MPa. Порестостта е 85%.

Снимката на Фиг.5 илюстрира микроструктурата на състав IV (със съдържание на 10 mass.% пепел от ТЕЦ ) при температура 850°C. Получената микроструктурата, сравнена с тази на състав III, е по-равномерна, с удебелени клетъчни стени и максимален размер на порите до 2mm. Плътността на синтезирания материал е 0,42g/cm<sup>3</sup>, като измерената якост е значително по-голяма ( 6,2MPa ). Този резултат показва, че въвеждането на пепел подобрява структурата и свойствата на порестия материал с 5mass.% CaCO<sub>3</sub> до 850°C при запазване на висока порестост от 82%.



**Фиг.5 Микроструктура на състав с пепел**

При температури на термообработка над 950 °С въвежданата пепел допълнително води до порозирание на материала, поради започване на горенето ѝ и газоотделяне.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В резултат на проведения експеримент за синтез на порест материал от отпадъчно бутилково стъкло в присъствие на добавка от калциев карбонат се установи, че при добавка 2,5mass.%  $\text{CaCO}_3$  и термообработка при  $850^\circ\text{C}$  получените материали са стъклокристални с хомогенна микроструктура и размер на порите до 2mm, порестост 85% и якост на натиск 2,81MPa.

Използването на 5mass.%  $\text{CaCO}_3$  при  $850^\circ\text{C}$  води до формиране на значително по-неравномерна пореста структура с ниски якостни характеристики. При въвеждане на 10% пепел от ТЕЦ към този състав структурата и свойствата на материала се подобряват.

Синтезът при по-високи температури  $900\text{-}950^\circ\text{C}$  води до получаване на материал с по-малък размер на порите и нарастване на клетъчните стени, дължащо се на намаляване на вискозитета на стъклото, завършилата дисоциация на карбоната, както и подобряване на спичането, водещо до последващо увеличение на привидната плътност и якостта на натиск.

Разработените порести материали се характеризират със сравнително ниска закрыта порестост и значителен обем контактуващи и канални пори, което ги прави приложими при създаване на системи за филтруване на флуиди и шумозаглушителни инсталации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bernardo E., Micro and macro-cellular sintered glass-ceramic from wastes, Journal of the European ceramic Society, 2007, 27, 2415-2422.
2. Bernardo E., F.Albertini, Glass foams from dismantled cathode ray tubes, Ceramic International, 2006, 32, 603-608.
3. Blazek A. and Julian F. Tyson, *Thermal Analysis*, Van Nostrand, Reinhold Co., London (1974).
4. Vossaccini A.R., M.Bucker, P.A. Trusty, M.Romero, Sintering behavior of compacts made from television tube glasses, Glass Technol., 1997, 38, 128-133.
5. Brusatin G., Scarinci E., Colombo P., Foam glass from cullet, Glass Mach. Plants Acc., 2002, 1, 108-110.
6. Бъчваров С., Б.Костов, Ръководство за упражнения по технология на силикатите, ДИ, София, 1978.
7. Гуцов Ст., Технология на стъклото, ДИ, София, 1964.
8. Fernandes H.R., D.U.Tulyaganov, Y.M.F.Ferreira, Advances in Applied Ceramics, 2009, 108, 1, 9-13.
9. Fernandes H.R., D.U.Tulyaganov, Y.M.F.Ferreira, Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents, Ceramic International, 2009, 35, 229-235
10. Tulyaganov D.U., H.R.Fernandes, S.Agathopoulos, J.M.F.Ferreira, Preparation and characterization of high compressive strength foams from sheet glass, Journal of Porous Materials, 2006, 13, 2, 133-139.
11. Vereshagin V.I., S.N.Sokolova, Constructions and Building Materials, 2008, 22, 5, 999-1003.
12. Chen Q.Z., I.D.Thompson et al., Biomat, 2006, 27, 2414-2425.

### За контакти:

Доц. д-р Иван Чомаков, Катедра „Технология на материалите и материалознание“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, тел:056 858 262, e-mail : ivan.tschomakov@abv.bg

**Докладът е рецензиран.**