

Održiva keramika dobivena uz dodatak čvrstog otpada

Jakopec, Sanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:781992>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Sanja Jakopec

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Sanja Jakopec

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP2016-06-6000 Napredna monolitna i kompozitna keramika za zaštitu od trošenja i korozije (WECOR).

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i mag. appl. chem. Ivani Gabelici na mentorstvu, uloženom vremenu i trudu, korisnim savjetima te pomoći tijekom pisanja rada.

Sanja Jakopec



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Sanja Jakopec**

Mat. br.: 0035210942

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Održiva keramika dobivena uz dodatak čvrstog otpada**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Sustainable ceramics obtained with the addition of solid waste**

Opis zadatka:

Otpad iz različitih proizvodnih procesa, kao jedan od najvećih ekoloških problema današnjice, uzrokuje ekološke i zdravstvene probleme. Umjesto odlaganja na odlagalište otpada, isti se može reciklirati ili ponovno upotrijebiti u svrhu pretvorbe u proizvod s dodanom vrijednošću s visokim ekološkim i ekonomskim interesom. Istraživanjem je ustanovljeno da keramička industrija ima ogroman potencijal za korištenje otpada kao zamjenu za prirodne sirovine. Pretvorba otpada u keramiku s dodanom vrijednosti ne samo da rješava probleme zbrinjavanja otpada već i čuva prirodne resurse.

U okviru ovog završnog rada potrebno je navesti primjere uporabe različitih vrsta otpada u dobivanju:

1. oksidne keramike,
2. neoksidne keramike,
3. silikatne keramike,
4. biokeramike,
5. keramičkih membrana,
6. stakla i
7. staklokeramike.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivena pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenoga 2020.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Datum predaje rada:

1. rok: 18. veljače 2021.
2. rok (izvanredni): 5. srpnja 2021.
3. rok: 23. rujna 2021.

Prođivljeni datumi obave:

1. rok: 22.2. – 26.2.2021.
2. rok (izvanredni): 9.7.2021.
3. rok: 27.9. – 1.10.2021.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD	1
2. TEHNIČKA KERAMIKA	2
2.1. Osnovna svojstva	2
2.2. Osnovna podjela	2
2.3. Proizvodni procesi	6
3. UPORABA ČVRSTOG OTPADA U PROIZVODNJI	9
3.1. Razlozi i načini primjene čvrstog otpada	9
3.2. Vrste čvrstog otpada primjenjivog u proizvodnji	11
4. DODATAK ČVRSTOG OTPADA TEHNIČKOJ KERAMICI	14
4.1. Dodavanje čvrstog otpada oksidnoj keramici	14
4.2. Dodatak čvrstog otpada neoksidnoj keramici	19
4.3. Dodatak čvrstog otpada silikatnoj keramici	24
4.4. Dodatak čvrstog otpada za dobivanje keramičkih membrana	31
5. DODATAK ČVRSTOG OTPADA BIOKERAMICI	37
6. DODATAK ČVRSTOG OTPADA STAKLOKERAMICI	42
6.1. Dodavanje industrijskog otpada proizvodnji staklokeramike	42
7. DODATAK ČVRSTOG OTPADA STAKLU	45
7.1. Dodavanje otpada šećerne trske u proizvodnji stakla	45
8. ZAKLJUČAK	47
LITERATURA	48

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Razlika između (i) kristalnog i (ii) amornog slaganja silicijevog dioksida [3].....	3
Slika 2.2 Dijagram tijeka proizvodnje keramičkih materijala [1].....	6
Slika 2.3 Ilustracija kontinuirane proizvodnje stakla.[8].....	7
Slika 2.4 Formiranje staklokeramike (a) temperaturna ovisnost brzine nukleacije i rasta kristalita (b) toplinska obrada staklokeramike u dva stadija.[9].....	8
Slika 3.1 (a) Sinterirana staklokeramička pločica korištenjem praha veličine čestica manjih od 100 μm nastalog mješavinom taljenog bazalnog kamena s otpadom na bazi bora (b) mikrostruktura sinterirane staklokeramike iz CaO-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ stakla s Ca(Mg, Zn)Si ₂ O ₆ kristalima piroksena[7].....	10
Slika 3.2 Vrste otpada dodanog pri proizvodnji keramike[2].....	11
Slika 3.3 Porozni staklokeramički materijali dobiveni dodatkom otpada (a) staklena pjena iz mješavine staklenog krša i bazaltne taljevine (b) granule magnetične staklene pjene proizvedene iz staklenog krša i metalurške troske (c) slojevita staklokeramika [7].....	13
Slika 3.4 Vrste otpada dodanog u proizvodnji stakla i staklokeramike.[7].....	13
Slika 4.1 Raspodjela veličine čestica praha ljski zrna suncokreta[11].....	15
Slika 4.2 Mikroskopska analiza praha ljski zrna suncokreta [11].....	15
Slika 4.3 Linearno i volumno skupljanje uzoraka aluminijevog oksida u ovisnosti o udjelu dodanog praha ljski zrna suncokreta [11].....	16
Slika 4.4 SEM mikrografija poroznog aluminijevog oksida s različitim masenim udjelima praha ljski zrna suncokreta s (A) 0%, (B) 20%, (C) 40 %, (D) 60% [11].....	17
Slika 4.5 Shematski prikaz rasporeda uzorka unutar držača uzorka (a) prije i (b) poslije reakcije[13].....	20
Slika 4.6 Morfologija uzoraka snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) (a) tamnosivog praha, (b) bijelog vlaknastog materijala (c) vlakna nalik pamuka sintetizirana redukcijom ugljika i nitriranjem praha rižinih ljski na 1450 °C uz izotermno zagrijavanje 6 sati. Rezultati energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX) na različitim mjestima sloja tamnosivog praha (sa mikrostrukture prikazane na slici 4.6.a).[13].....	21
Slika 4.7 Utjecaj reakcijske temperature na udio produkata silicijevog nitrida sinteriranog toplinskom obradom na različitim temperaturama (uz izotermno držanje od 6 sati) i nitriranjem praha rižinih ljski u dva držača uzoraka. [13].....	22
Slika 4.8 Utjecaj reakcijskog vremena na formiranje produkata silicijevog nitrida redukcijom ugljika i nitriranjem praha rižinih ljski u dva držača uzoraka na temperaturi od 1450 °C. [13].....	22
Slika 4.9 Raspodjela veličine otpadnih čestica kave[14].....	25
Slika 4.10 Obradivosti gline [14].....	26
Slika 4.11 SEM snimka mikrostrukture uzorka čiste gline na temperaturama sinteriranja, a 900 °C, b 1000 °C, c 1100 °C na istoj skali vidljiv porast amorfne faze, d 1100 °C prikaz sitnih pora [14].....	28
Slika 4.12 Koeficijent toplinske vodljivosti silikatne keramike u ovisnosti o količini dodanog otpada kave[14].....	29
Slika 4.13. Utjecaj poroznosti silikatne keramike na toplinsku vodljivost [9].....	29
Slika 4.14 a) Razdioba veličine čestica lebdećeg pepela i prirodnog boksita te SEM snimka (b) lebdećeg pepela i (c) prirodnog boksita [15].....	33
Slika 4.15 Linearno skupljanje (dL/L_0) i različito linearno skupljanje (dL/dt) između sobne temperature i 1500 °C za uzorak bez aditiva (A0V0) i uzorak s 4% AlF ₃ i 3% V ₂ O ₅ (A4V3) [15].....	34

Slika 4.16 SEM snimka membranskih podloga A0V0 i A4V3 sinterirane na različitim temperaturama a) Uzorak bez dodataka (A0V0), 1300 °C b) Uzorak bez dodataka (A0V0), 1400 °C c) Uzorak s 4% AlF ₃ i 3% V ₂ O ₅ (A4V3), 1200 °C d) Uzorak s 4% AlF ₃ i 3% V ₂ O ₅ (A4V3), 1300 °C e) Uzorak s 4% AlF ₃ i 3% V ₂ O ₅ (A4V3), 1400 °C f) Uzorak s 4% AlF ₃ i 3% V ₂ O ₅ (A4V3), 1500 °C [15]	35
Slika 5.1 SEM snimka volastonita prije i nakon <i>In vitro</i> ispitivanja. [16]	38
Slika 5.2 TG/DTA linije volastonita u uzorku nakon sušenja na 120 °C [16]	39
Slika 5.3 SEM snimke volastonita nakon izlaganja u otopini simulirane tjelesne tekućine i tris puferskoj otopini. [16]	40
Slika 5.4 Gubitak mase volastonita kao funkcija vremena izlaganja u otopini simulirane tjelesne tekućine i tris puferske otopine [16]	41
Slika 6.1 DTA krivulje uzoraka staklokeramike, (3S0) neojačana matrica, (3S2) 20% šamota, (3SV) 10% šamota i 10% recikliranog stakla [18]	43
Slika 6.2 Mikrostruktura uzorka (a) 3S0 staklokeramička matrica s fazama (1) magnetit, (2) anorit, (3) kvarc, (4) staklena matrica i (b) 3S2 kompozit s 20% šamota s fazama (1) magnetit s željezom, (2) kvarc, (3) augelit, (4) anorit. [18]	44
Slika 7.1 Diferencijalna toplinska analiza uzoraka stakla uz dodatak 4%, 10% i 35% s H ₃ BO ₃ . [19]	45
Slika 7.2 Gustoća i molarni volumen prikazani kao funkcija SiO ₂ koncentracije. [19]	46

POPIS TABLICA

Tablica 4.1 Maseni udjeli nečistoća (%) u prahu rižinih ljuski[13]	19
Tablica 4.2 Kemijski sastav čiste gline[14]	24
Tablica 4.3 Utjecaj udjela otpadnog taloga kave na linearno skupljanje silikatne keramike, % [14]	26
Tablica 4.4 Utjecaj temperature sinteriranja i dodatak otpada na poroznost, apsorpciju vode i gustoću silikatne keramike [14]	27
Tablica 4.5 Kemijski sastav lebdećeg pepela i prirodnog boksita[15]	32
Tablica 6.1 Temperature sinteriranja, gustoća, upijanje vode i savojna čvrstoća uzoraka staklokeramike [18]	43

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
d	mm	promjer uzorka
p	Pa	tlak
t	s	vrijeme
T	°C	temperatura
λ	W/mK	toplinska vodljivost

SAŽETAK

Keramički materijali, ili skraćeno keramika su materijali koji imaju široku primjenu zbog specifičnih svojstava. Za dobivanje keramičkih materijala kao zamjenu za prirodne sirovine može se kao dodatak koristiti otpad iz različitih proizvodnih procesa. U ovom radu analiziran je potencijal uporabe zamjenskih čvrstih otpadnih tvari u proizvodnji oksidne, neoksidne i silikatne keramike, biokeramike, keramičkih membrana, stakla i staklokeramike. Opisani su ekonomičniji proizvodni procesi koji doprinose očuvanju okoliša i uporabi otpada kao sekundarne sirovine. Istraživana je mogućnost korištenja dodatka ljuski zrna suncokreta, pepela rižinih ljuski, otpadnog taloga kave, ljuski jajeta, bagasa šećerne trske, lebdećeg pepela i drugog industrijskog otpada pri proizvodnji keramike, stakla i staklokeramike.

Ključne riječi: otpad, keramika, keramički materijali, staklo, sinteriranje.

SUMMARY

Ceramic materials, or shortly ceramics are materials that have a wide range of application due to their specific properties. To obtain ceramic materials, wastes from different manufacturing processes can be used as an additive to replace natural raw materials. The potential of using substitute solid wastes in manufacturing oxide, non-oxide and silicate ceramics, bioceramics, ceramic membranes, glass and glass-ceramics was analysed. More economical manufacturing processes which contribute to environmental conservation and utilisation of waste as a secondary raw material was described. The possibility of using sunflower seed shells, rice husk ash, spent coffee grounds, egg shells, bagasse sugar cane, fly ash and other industrial wastes in fabricating ceramics, glass and glass-ceramics were examined.

Key words: waste, ceramics, ceramic materials, glass, sintering

1. UVOD

Prvi keramički materijali pojavili su se čovjekovim usavršavanjem korištenja vatre prije otprilike 24 000 godina. Rani početak razvoja keramike započeo je iskorištavanjem zemljinih izvora za izradu keramičkih figurica, kasnije blokova opeke i posuđa.[1] Keramički materijali postupno su širili svoju primjenu i doprinijeli razvoju raznih područja građevine, elektronike, automobilske industrije, biomedicine te brojna druga. Kako su se zahtjevi stalno rastuće populacije povećavali, postojeća proizvodnja se kontinuirano unaprjeđivala. Iskorištavanjem mogućnosti keramike kao i drugih materijala u masovnoj proizvodnji stvorila se neravnoteža u ekosustavu, zagađenje odnosno prekomjerni otpad i smanjenje prirodnih resursa. Kako je to poprilično ozbiljan problem koji dotiče cijelu populaciju, zahtjeva poseban naglasak na njegovo rješavanje. Povećava se broj znanstvenih istraživanja koji zamjenjuju i pospješuju konvencionalne metode proizvodnje. Prisutna je potražnja za jeftinijim i jednostavnijim tehnologijama koje će ujedno minimalizirati otpad. Nakupljeni otpad može se reciklirati ili ponovno upotrijebiti te dobiti materijal sa povećanom ekonomskom i ekološkom vrijednosti. Dodavanjem i male količine čvrstog otpada u strukturu keramike, stakla i staklokeramike čini značajnu razliku u masovnoj proizvodnji. [2]

2. TEHNIČKA KERAMIKA

2.1. Osnovna svojstva

Keramički materijali koji imaju primjenu u industriji nazivaju se tehnička keramika. [1] Specifična svojstva keramike proizlaze iz stabilnosti njezinih jakih veza, kovalentnih, ionskih ili njihovom kombinacijom između nemetalnih i metalnih elemenata. Keramički materijali općenito su tvrdi i kemijski postojani u agresivnijim sredinama. Stabilni su na visokim temperaturama te imaju visoko talište. Keramičkim materijalima se svojstva znatno razlikuju ovisno o vrsti veza između elemenata, mogu biti odlični izolatori i supravodiči. Ionske veze su jake i neusmjerene veze, nastaju radi znatne razlike u elektronegativnosti metalnih i nemetalnih elemenata. U slučaju kovalentnih veza, elektroni se dijele između atoma. Keramički materijali koji sadrže pretežno kovalentnu ili pretežno ionsku vezu imaju viša tališta nego kada se u strukturi pojavljuju obje veze. Značajni nedostaci keramike koji u nekim područjima ograničuju njezinu primjenu su krhkost te mala vlačna čvrstoća. [3]

2.2. Osnovna podjela

Svojstva keramike uvjetovana su svojom mikrostrukturom i vrstom veza kojom su kemijski elementi vezani.

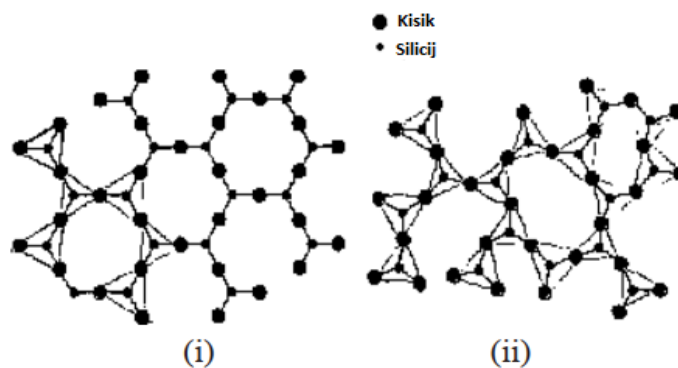
Keramički materijali prema veličini zrna dijele se na:[1]

- grubu (veličine zrna između 0,1 mm i 0,2 mm)
- finu (veličine zrna do 0,1 mm)

Prema slaganju atoma ili iona, keramika se dijeli na:

- kristalnu
- amorfnu

Neki keramički materijali mogu postajati u oba oblika ovisno o brzini hlađenja, odnosno vremenu dostupnom za slaganje atoma. Na slici 2.1 prikazana je razlika između kristalnog i amornog slaganja silicijevog dioksida.[3]



Slika 2.1 Razlika između (i) kristalnog i (ii) amornog slaganja silicijevog dioksida [3]

Kod tehničke keramike, ovisno o sastavu razlikujemo:[1]

- oksidnu keramiku,
- neoksidnu keramiku,
- silikatnu keramiku,

Oksidna keramika je skupina materijala koji sadrži preko 90% jednofaznih i jednokomponentnih metalnih oksida. Ovi materijali sadrže vrlo nizak postotak amorfne (staklene) faze. Sintetički proizvedene sirovine visokog su stupnja čistoće. Ujednačena mikrostruktura nastaje na visokim temperaturama sinteriranja i rezultira poboljšavanjem svojstava.[1]

Oksidnoj keramici pripadaju:[1]

- jednokomponentni sustavi:
 - aluminijev oksid,
 - magnezijev oksid,
 - cirkonijev oksid,
 - titanov oksid,
- višekomponentni sustavi:
 - miješana oksidna keramika:
 - aluminijev titanat,
 - olovni cirkonij-titanat,
 - kompozitna keramika:
 - aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom

Neoksidnoj keramici pripadaju materijali bazirani na spojevima ugljika, dušika, bora i silicija, neuključujući i proizvode amorfno ugljika. Velik udio kovalentnih veza omogućuje neoksidnoj keramici primjenu na visokoj temperaturi, veći modul elastičnosti, otpornost koroziji, čvrstoću, tvrdoću te time i otpornost trošenju. [1]

Ovoj skupini materijala pripadaju:[1]

- silicijev karbid
- silicijev nitrid
- aluminijev nitrid
- bor-karbid
- bor-nitrid

Silikatna keramika je ekonomičnija od ostalih skupina jer su temperature sinteriranja relativno niske i velika je dostupnost prirodnih sirovina (glina, glinenci, kaolin, talk). Nakon sinteriranja izradak sadrži kristalnu i amorfnu (staklenu) fazu (preko 20%). Radi amorfne faze niža su mehanička svojstva i korozijska postojanost. Silikatna keramika od brojnih primjena koristi se i u zaštiti okoliša te izradi vatrootalnih proizvoda. [1]

Silikatnoj keramici pripadaju:[1]

- porculan
- steatit
- kordijerit
- mulit

Biokeramika je naziv korišten za keramičke materijale primijenjene u obnavljanju mišićnog i koštanog tkiva. Mogu se koristiti u ortopediji za proteze ili kao bioaktivne prevlake, u stomatologiji za dentalne rekonstrukcije te u sustavima za davanje lijekova.[4]

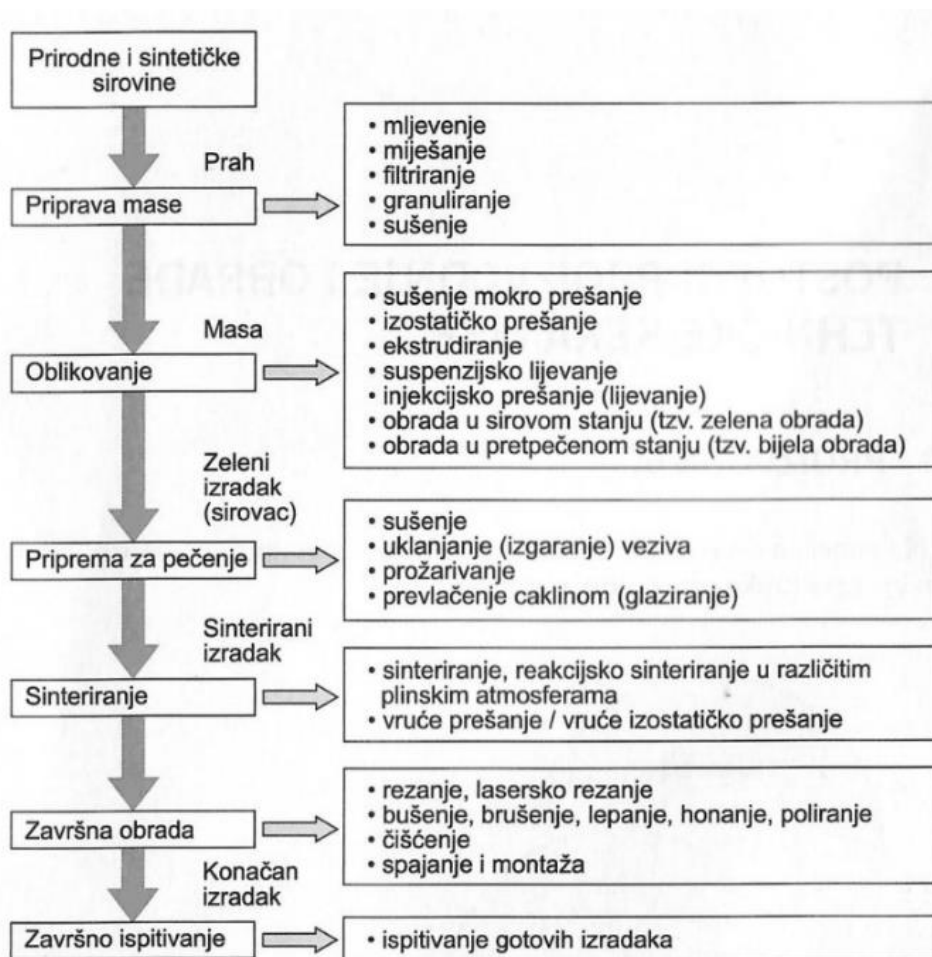
Keramičke membrane imaju visoku učinkovitost odvajanja i svoju ulogu nalaze u obradi otpadnih voda, proizvodnji pitke vode, u razdvajanju kiselih i lužnatih medija te počišćivanju plinova. Kemijski su postojani i toplinski stabilni materijali s dugim vijekom trajanja. Radi svoje visoke cijene prednost na tržištu nerijetko imaju polimerne membrane. Postoje i ekonomičniji načini proizvodnje porozne keramike primjenom rižinih ljuski, otpadnog palminog ulja i sličnih otpada.[2]

Stakla iako prema definiciji nisu keramički materijali sadrže dobivaju se sličnim postupcima i posjeduju slična mehanička svojstva. To su optički izotropni materijali koji imaju odličnu prozirnost jer ne posjeduju granice zrna. Stakla se sastoje od oksida iz pijeska (SiO_2), feldspata (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O), natrijevog karbonata (Na_2O), vapnenca (CaO) i staklenog krša (reciklirano staklo). Stakla su sveprisutna u oblicima ambalaže, stolnog posuđa, prozorskih stakla, transporta, optičkih kabela i u mnogim drugim oblicima. U industriji stakla nastoje se koristiti visokokvalitetni prirodni sastojci te su provedena brojna istraživanja u svrhu njihove zamjene. Stakla su materijali koji se mogu reciklirati neograničeni broj puta bez značajnog gubitka kvalitete i čistoće. Dodatkom staklenog otpada u nove mješavine smanjuje se emisija CO_2 te vrijeme i temperatura taljenja stakla. Međutim vrlo je skup proces razdvajanja stakla od drugog zagađujućeg otpada i sortiranje vrsta obojenog stakla.[2, 5–7]

Staklokeramika je kompozitni materijal, koji se sastoji od amorfne (staklene) matrice s ugrađenim polikristalnim zrnima. Kristalna struktura dobiva se prilikom kontrolirane toplinske obrade na visokim temperaturama s određenim periodima nukleacije i rasta. Izvrstan potencijal za proizvodnju staklokeramike pokazao je čvrsti otpad na bazi silicijevog dioksida, a to su troska iz čeličane, lebdeći pepeo, stakleni krš i različite vrste mulja.[2]

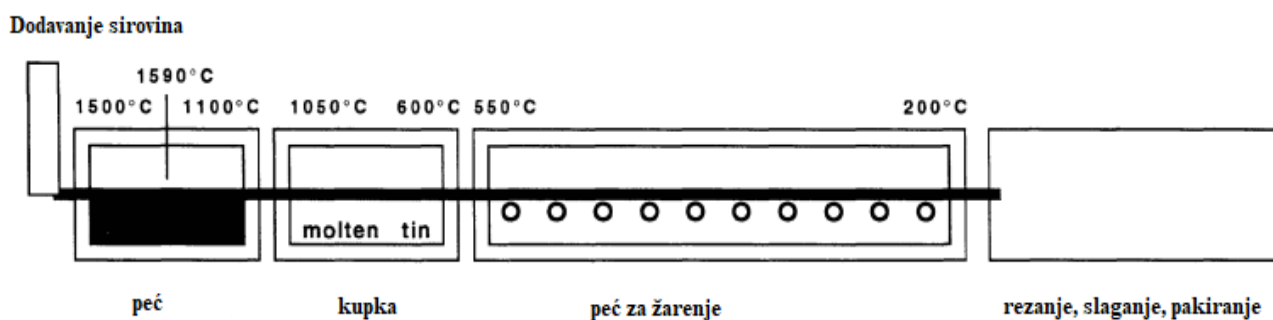
2.3. Proizvodni procesi

Proces dobivanja tehničke keramike započinje odabirom odgovarajuće sirovine, odnosno praha, i aditiva. Miješanjem komponenata priprema se masa za daljnje oblikovanje. Prahovi se zgušnjavaju ili kompaktiraju u definirane oblike primjerene čvrstoće za buduće korake. Tako oblikovani izradci prije pečenja nazivaju se zeleni izradci (sirovci). Priprema za pečenje je nužna jer uklanja komponenata iz zelenih izradaka (sirovaca) koji nisu stabilni na visokim temperaturama. Tek završetkom postupka sinteriranja nastaje keramički materijal karakteristične strukture, koji završnom obradom poprima tražene uske tolerancije.[1] Postupci proizvodnje keramike prikazani su na slici 2.2.



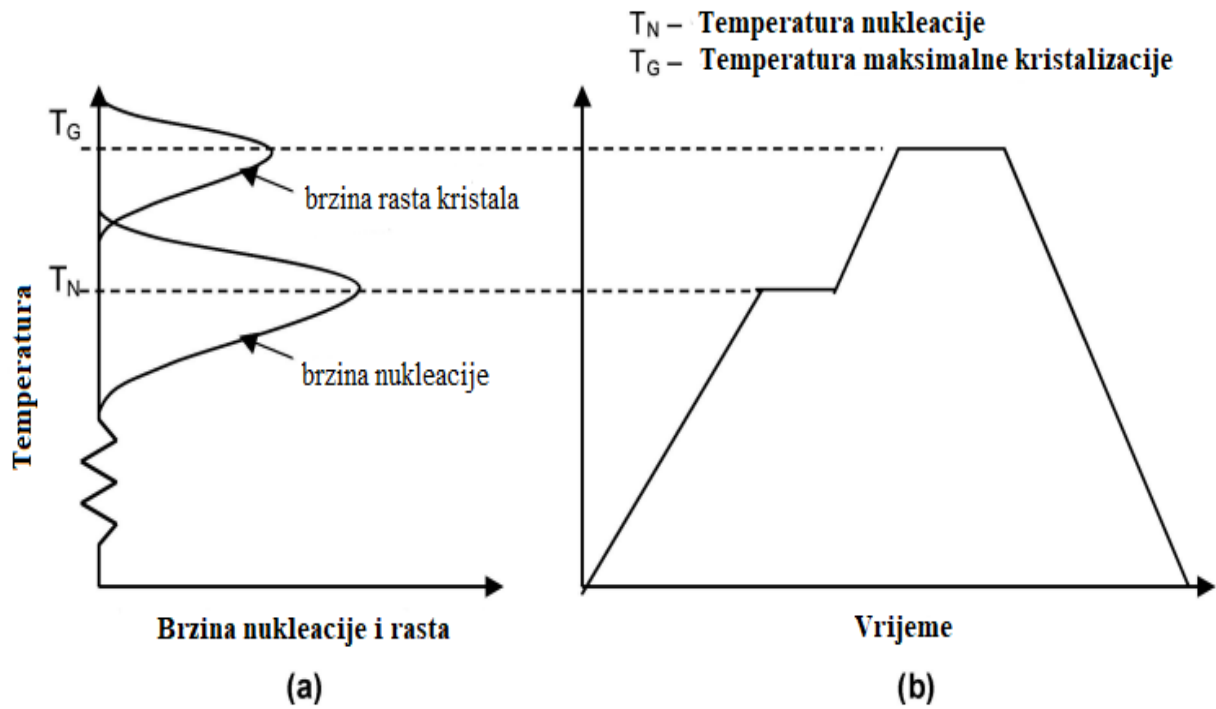
Slika 2.2 Dijagram tijeka proizvodnje keramičkih materijala [1]

Stakla se proizvode lijevanjem i oblikovanjem u rastaljenom stanju te nakon toga slijedi hlađenje. Većina stakla se proizvodi hlađenjem taljevine. Sirovine su prirodne mineralne komponente koje se tale na temperaturi od 1600 °C te iz taljevine nestaju plinovi (CO₂ koji nastaje razgradnjom karbonatnih sirovina). Ovisno o namjeni, talina se ili reže i preusmjerava u pretkalupe te hladi ili se uranja u kupku koja snižava temperaturu, zatim premazuje, žari te postepeno hladi za proizvodnju ravnih staklenih ploča. Shema proizvodnje ravnih staklenih ploča za prozore prikazana je na slici.[2,8]



Slika 2.3 Ilustracija kontinuirane proizvodnje stakla.[8]

Procesi proizvodnje staklokeramike razlikuju se od onih kod stakla. Željena krajnja svojstva proizvoda i njegova namjena određuje početni materijal koji se tali i oblikuje. Heterogena transformacija sastoji se od dvije faze nukleacije i rasta. Pri temperaturama između 600 °C i 700 °C male količine reagensa za nukleaciju iniciraju precipitaciju kristala nukleusa. Povećanjem temperature nastavlja se rast kristala. Staklene čestice djelomično kristaliziraju između 800 °C-1200 °C. Kristalna faza sadrži kristalite od 0,05 μm do 5 μm i 5-50% zaostale staklene faze. Kao što je vidljivo na slici brzina nukleacije značajno ovisi o temperaturi. Toplinska obrada i struktura stakla određuje tip, svojstva, broj i veličinu kristalita. Staklokeramiku je moguće proizvesti i postupcima vrućeg prešanja te vrućeg izostatskog prešanja pri kojima se postiže teorijska gustoća odnosno eliminacija poroziteta. [9, 10]



Slika 2.4 Formiranje staklokeramike (a) temperaturna ovisnost brzine nukleacije i rasta kristalita (b) toplinska obrada staklokeramike u dva stadija.[9]

3. UPORABA ČVRSTOG OTPADA U PROIZVODNJI

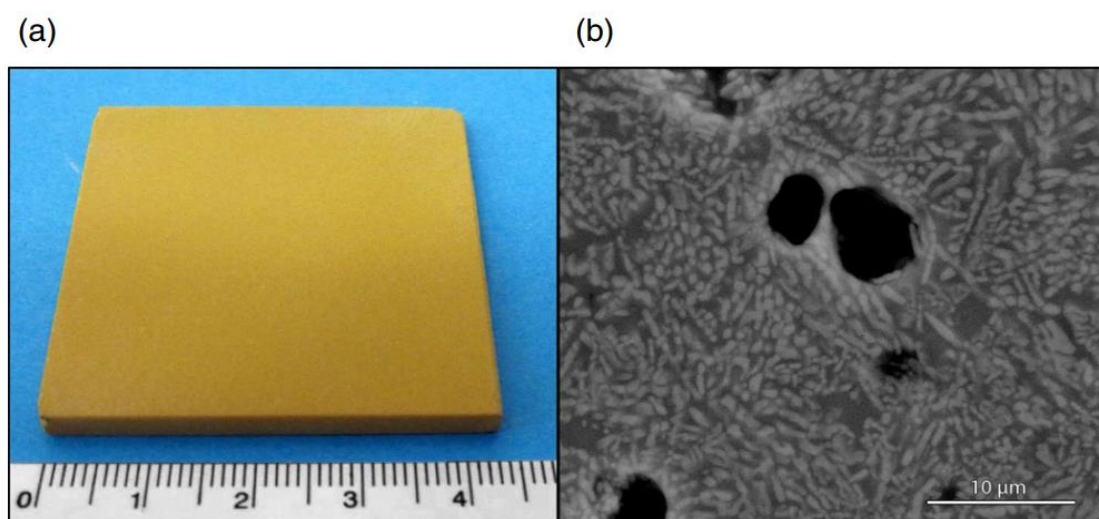
Za proizvodnju keramičkih materijala može se koristiti otpad iz različitih proizvodnih procesa. Primjeri i načini primjene različite vrste otpada i rezultati provedenih istraživanja opisani su ovom radu.

3.1. Razlozi i načini primjene čvrstog otpada

Dodatak čvrstog otpada u proizvodnji keramičkih materijala može se koristiti za dobivanje porozne i neporozne strukture. Korištenjem otpada minimaliziraju se troškovi potrebnih sirovina i procesa proizvodnje. Porozni keramički materijali integriraju dvije vrste svojstava, svojstva čvrste keramičke faze i svojstva ostvarena nastankom pora. Čvrsta faza osigurava toplinsku i kemijsku stabilnost, visoko talište i biokompatibilnost. Prisutnost pora smanjuje gustoću i toplinsku vodljivost, a povećava specifičnu čvrstoću.[11] Porozni materijali najčešće se koriste kao filteri, toplinski i električni izolatori i nalaze primjene u zaštiti okoliša. Međutim, povećanjem poroznosti se u većini slučajeva smanjuje mehanička otpornost.[12]

Dobivanje stakla uz dodatak otpada sastoji se od razgradnje opasnih otpadnih komponenata pri visokim temperaturama u rastaljenom staklu i hlađenja taline. Razgrađeni otpad i rastaljeno staklo tvore homogenu staklenu fazu. Ključnu ulogu pri oblikovanju stakla, njegovoj kemijskoj stabilnosti i izdrživosti ima sadržaj silicijevog dioksida. Unošenje minerala ili već formiranog stakla (recikliranog) u rastaljeno staklo se odvija u slučaju da otpad koji se dodaje ne sadrži dovoljno silicijevog dioksida. Proces ima pozitivni utjecaj na okoliš i razrađuje pitanje nagomilavanja otpada. U procesu vitrifikacije (postakljivanja) smanjuje se volumen primijenjenog otpada (20%-97%). Opasne supstance i radioaktivni elementi se stabiliziraju. Dobiveni stakleni proizvodi posjeduju dobra mehanička svojstva. Međutim, visoki su investicijski troškovi postrojenja i prilikom proizvodnje dolazi do povećane potrošnje energije.[7]

Konvencionalni postupci proizvodnje staklokeramike pokazali su se neprikladnim za dodatak čvrstog otpada uzrokujući općenite probleme slabijeg fizičkog izgleda ili nepoželjne diskoloracije materijala. Iz tih razloga ključna je ravnoteža između sinteriranja poroznog stakla u rastaljenoj fazi i istovremene kristalizacije. Vitifikacija (postakljivanje) se može provoditi u manjim postrojenjima i kraćim vremenskim periodima zadržavajući komponente koje isparavaju pri duljim toplinskim obradama. Samljeveni prah se nakon lijevanja i pozornog pročišćavanja tlači i zagrijava na određenu temperaturu, što uzrokuje zgušnjavanje viskozne smjese i istovremeno kristalizaciju. Kristalizacija započinje između susjednih granula stakla poboljšavajući vizualni izgled krajnjih proizvoda što je vidljivo na slici 3.1. [7]



Slika 3.1 (a) Sinterirana staklokeramička pločica korištenjem praha veličine čestica manjih od 100 µm nastalog mješavinom taljenog bazalnog kamena s otpadom na bazi bora (b) mikrostruktura sinterirane staklokeramike iz CaO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ stakla s Ca(Mg, Zn)Si₂O₆ kristalima piroksena[7]

3.2. Vrste čvrstog otpada primjenjivog u proizvodnji

Najveći utjecaj na kemijski sastav i karakteristike otpada koji se dodaje u proizvodnji imaju uvjeti okoline podrijetla matičnih materijala. Prah rižinih ljuski, troska iz visoke peći, mulj, crveno blato i lebdeći pepeo mogu se koristiti za zamjena za prirodne sirovine u proizvodnji keramike.[2] Slika 3.2 prikazuje vrste otpada dodane pojedinoj vrsti keramike.



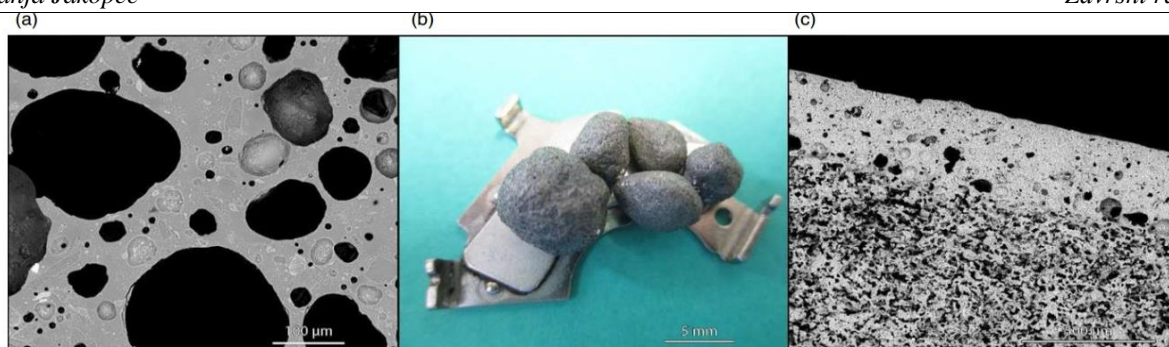
Slika 3.2 Vrste otpada dodanog pri proizvodnji keramike[2]

Vitrifikacija (postakljivanje) je prilagodljiv proces kojim se u staklenoj matrici može stabilizirati razne vrste otpada kao što su mulj, zagađeno tlo, pepeo, troske opasnih procesa i krute tvari raznih proporcija. Organske tvari se uspješno razrađuju a anorganske trajno zadržavaju u staklenoj matrici. Otpad primijenjen u procesu stvaranju stakla može se kategorizirati prema sadržaju silicijevog dioksida. Otpad bogat silicijevim dioksidom se može samostalno vitrificirati (postakliti) uz određenu količinu dodataka ili tijekom sinteriranja u rastaljenom staklu. Otpad siromašan silicijevim dioksidom ne može samostalno proizvesti staklokeramiku ili staklene pjene, već je potreban proces vitrifikacije (postakljivanja) i sekundarne obrade ili direktno sinteriranje.[7]

Pepeo rižinih ljuski proizveden u elektranama koje koriste rižine ljuske kao gorivo sadrže 85%-90% amorfno ili kristalno silicijevog dioksida, ovisno o uvjetima izgaranja. Troska iz visoke peći je otpad bogat željezom i jednostavno se ukomponira u staklo radi svog kemijskog sastava. Sadrži većinski silicijev dioksid, aluminijev i kalcijev oksid. Primjenjuje se i za proizvodnju materijala koji nisu na bazi stakla kao što su beton i geopolimeri. Smanjenje korištenja teških metala usporava nastajanje novog otpada.[7]

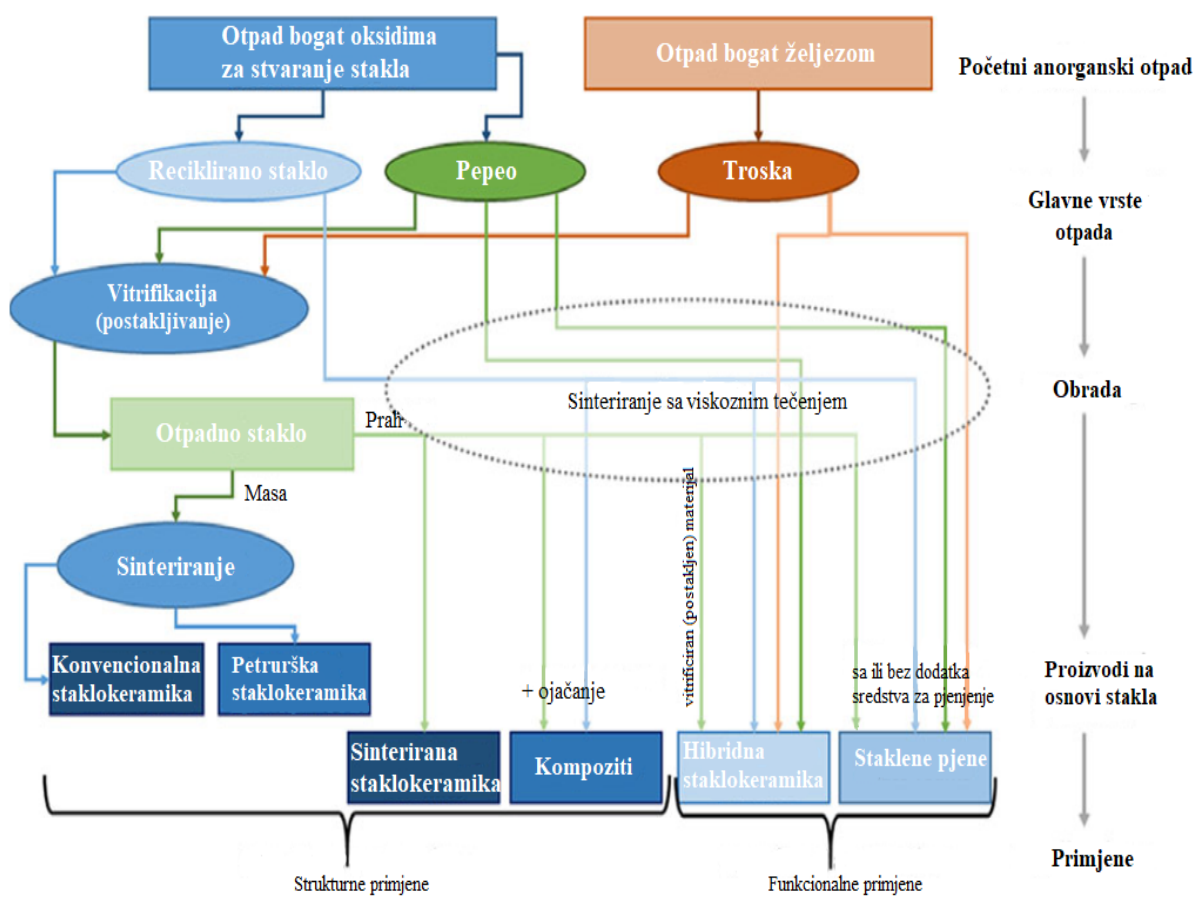
Otpadno staklo koje se koristi u proizvodnji je u pravilu tamnije boje i ima nisku toplinsku vodljivost radi količine teških metala. Postoji mogućnost trajnog zadržavanja pora u osnovnom staklu prilikom sinteriranja. Kako bi se izbjegle nepoželjne pojave uklanjaju se mjehurići plina iz rastaljenog stakla tijekom vitrifikacije (postakljivanja). Navedeni korak pročišćavanja odvija se poslije lijevanja poroznog tijela smanjujući troškove i emisiju plinova.[7]

Pjenasta stakla ovise o ravnoteži između sinteriranja u rastaljenoj staklenoj fazi i nastanku plinova. Otežano je kontroliranje istovremenog pjenjenja i kristalizacije stakla s dodatkom otpada. Najefikasnije rješenje je korištenje staklenog otpada (staklenog krša) s ograničenom tendencijom kristalizacije. Stakleni krš se miješa s dodatcima za pjenjenje. Kako silicijev karbid nije prikladan dodatak jer narušava omjer uloženo i dobiveno, dodaju se mješavine ostataka silicijevog dioksida iz produkata gorenja (lebdeći pepeo, abrazivni papir s finim staklenim prahom), ostaci ugljika iz industrijskog otpada (piljevina), otpad bogat borom prilikom rudarskog iskopavanja minerala, otpad bogat željezovim oksidom i prirodni CaCO_3 iz otpada ljuski jajeta. Oksidacija dodanih otpada uzrokuje pjenjenje u sinteriranju. Željezovi oksidi u otpadu su interesantni zbog redukcije jer otpuštaju kisik iz metalurške troske. Kristalizacija je dokaz interakcije stakla i otpada te efektivnosti redukcije. Na slici 3.3 prikazani su uspješni primjeri staklokeramike proizvedene dodatkom otpada, (a) staklena pjena iz mješavine staklenog krša i bazaltne taljevine, (b) granule magnetične staklene pjene proizvedene iz staklenog krša i metalurške troske pričvršćene na permanentni magnet i (c) primjer slojevite staklokeramike.[7]



Slika 3.3 Porozni staklokeramički materijali dobiveni dodatkom otpada (a) staklena pjena iz mješavine staklenog krša i bazaltne taljevine (b) granule magnetične staklene pjene proizvedene iz staklenog krša i metalurške troske (c) slojevita staklokeramika [7]

Shema opisanih procesa u proizvodnji stakla i staklokeramike s dodatkom otpada prikazana je na slici 3.2. Krajnji produkti ovise o vrsti dodanog otpada i načinu sinteriranja.



Slika 3.4 Vrste otpada dodanog u proizvodnji stakla i staklokeramike.[7]

4. DODATAK ČVRSTOG OTPADA TEHNIČKOJ KERAMICI

4.1. Dodavanje čvrstog otpada oksidnoj keramici

Ljuske zrna suncokreta su prirodan otpadni materijal sastavljen većinom od celuloze i drugih organskih tvari. Nakon konzumacije zrna, ljuske se ili bacaju u otpad ili se spaljivanjem koriste kao biogorivo. Radi masovne proizvodnje nalazimo obilje tog jeftinog prirodnog materijala. Ljuske zrna suncokreta poslužile su kao porozno sredstvo aluminijevom oksidu.[11]

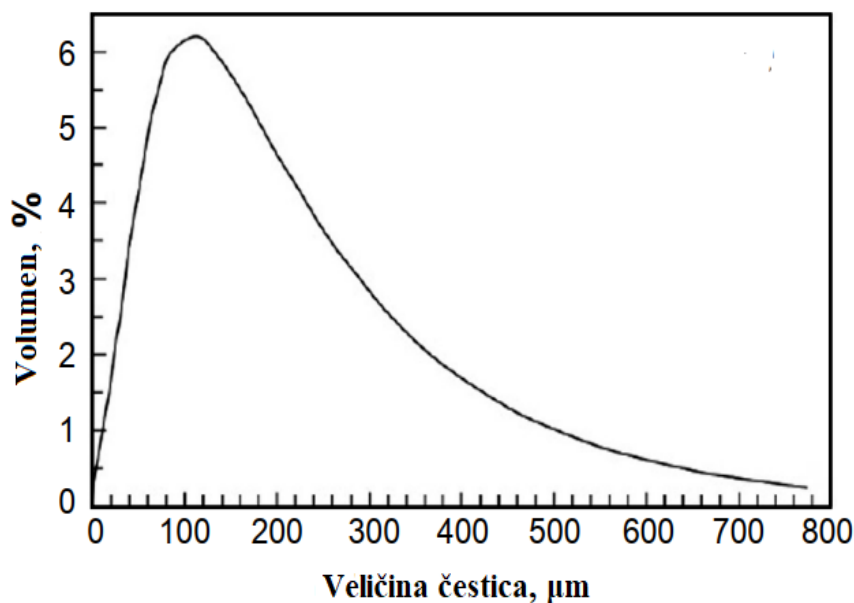
Prije početka ispitivanja prah aluminijevog oksida prethodno je zagrijan na 1300 °C u trajanju od 1,5 sati. Ljuske zrna suncokreta prolazile su kroz ponavljajući proces uranjanja u destiliranu vruću vodu te sušenja, kako bi se odvojila postojeća sol. Ljuske su potom sušene na zraku tri dana i na 24 sata na temperaturi 150 °C. Naknadno su ljuske samljevene koristeći mlinac za kavu i prosijane na veličine čestica manjih od 250 µm.[11]

Samljevene ljuske suncokreta izmiješane su s aluminij oksidnim prahom u različitim masenim udjelima od 0, 20, 40 i 60% te je u mješavinu dodana otopina polivinil alkohola kao vezivo. Povećanjem udjela samljevenih ljuska povećava se potrebna količina veziva. Oblikovane su 4 mješavine koje su se sušile na temperaturi 100 °C, 24 sata. Suhe mješavine su zatim usitnjene i prosijane na veličine čestica manjih od 250 µm. Dobiveni prah je zatim pod tlakom od 125 MPa hidrauličke preše oblikovan u pelete. Pripremljeno je 7 diskova promjera 10 mm i 5 mm debljine za svaki uzorak koji sadržava ljuske zrna suncokreta. Nakon sušenja diskovi su pripremljeni za toplinsku obradu u električnoj peći. [11]

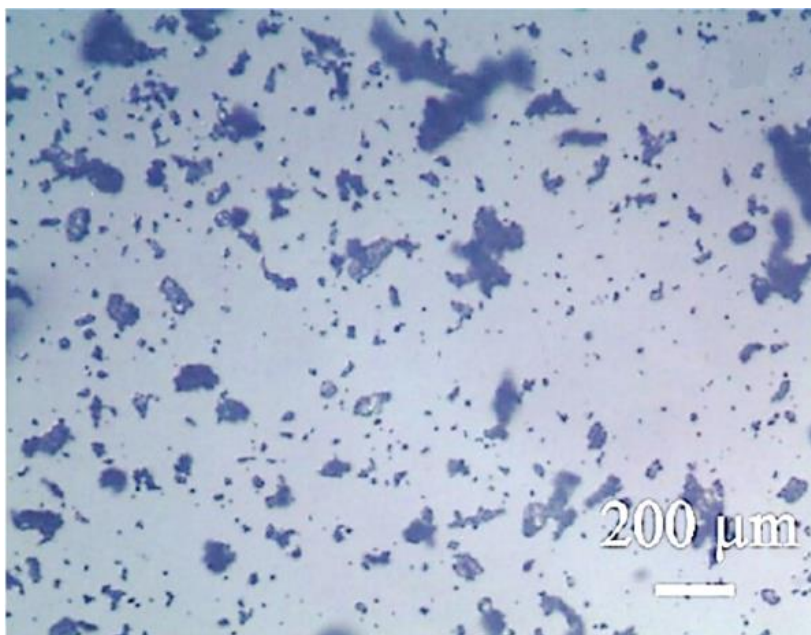
Sirovci su toplinski obrađeni na temperaturi od 950 °C brzinom 5°/min u okolnom zraku. Izotermnim zagrijavanjem na temperaturi od 950 °C u trajanju od jednog sata uklanjaju se organske komponente. Sinteriranje je provedeno daljnjim zagrijavanjem do temperature sinteriranja od 1500 °C, brzinom od 10°/min i izotermnim držanjem od 2 sata. Potom slijedi hlađenje isključivanjem peći. Odabrana je temperatura sinteriranja od 1500 °C kako bi se minimalizirao rast zrna i spriječila prevelika eliminacija pora.[11]

Kako bi se utvrdio utjecaj volumena na električnu otpornost pripremljeni su veći diskovi aluminijevog oksida istom procedurom ali različitim parametrima. Veći diskovi aluminijeva oksida promjera 70 mm s masenim udjelima ljuska 0, 5, 10 i 15% oblikovani su kompaktiranjem tlakom od 38 MPa.[11]

Termogravimetrijskom metodom utvrđen je maseni udio 1,45% zaostalog praha ljuski suncokreta. Uočen je široki raspon veličina čestica i iznad 250 µm sto može biti posljedica gomilanja čestica praha ljuski suncokreta. Raspodjela veličina čestica praha ljuski prikazana je na slici 4.1, a na slici 4.2 prikazana je mikrostruktura promatrana optičkim mikroskopom.[11]



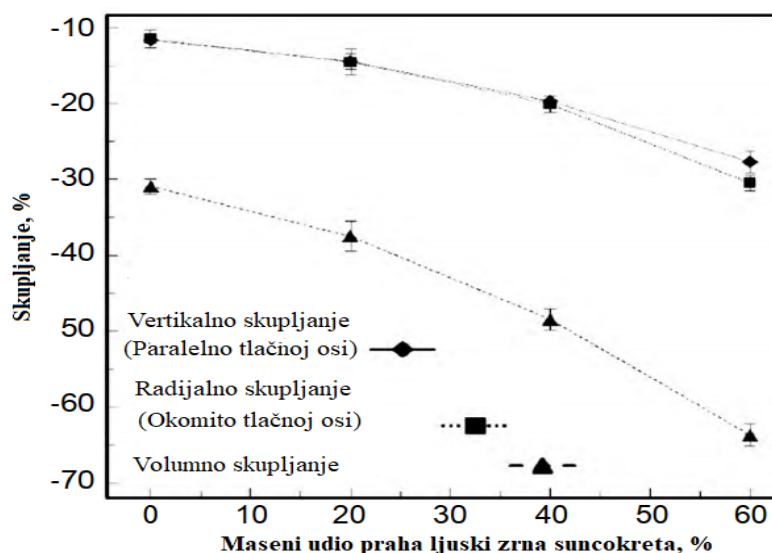
Slika 4.1 Raspodjela veličine čestica praha ljuski zrna suncokreta[11]



Slika 4.2 Mikroskopska analiza praha ljuski zrna suncokreta [11]

Tijekom toplinske obrade uzorci se linearno i volumno skupljaju. Smanjenje mase uzorka prouzročeno je gubitkom vode, izgaranjem organskih tvari i veziva. Gustoća keramičkog praha se mijenja uslijed promjene faza i procesa sinteriranja. Malo je vjerojatno da su nečistoće u aluminijevom oksidu uzrokovale zgušnjavanje koje bi pridonijelo skupljanju jer je korišten aluminijev oksid visoke čistoće koji je sinteriran na 1500 °C. [11]

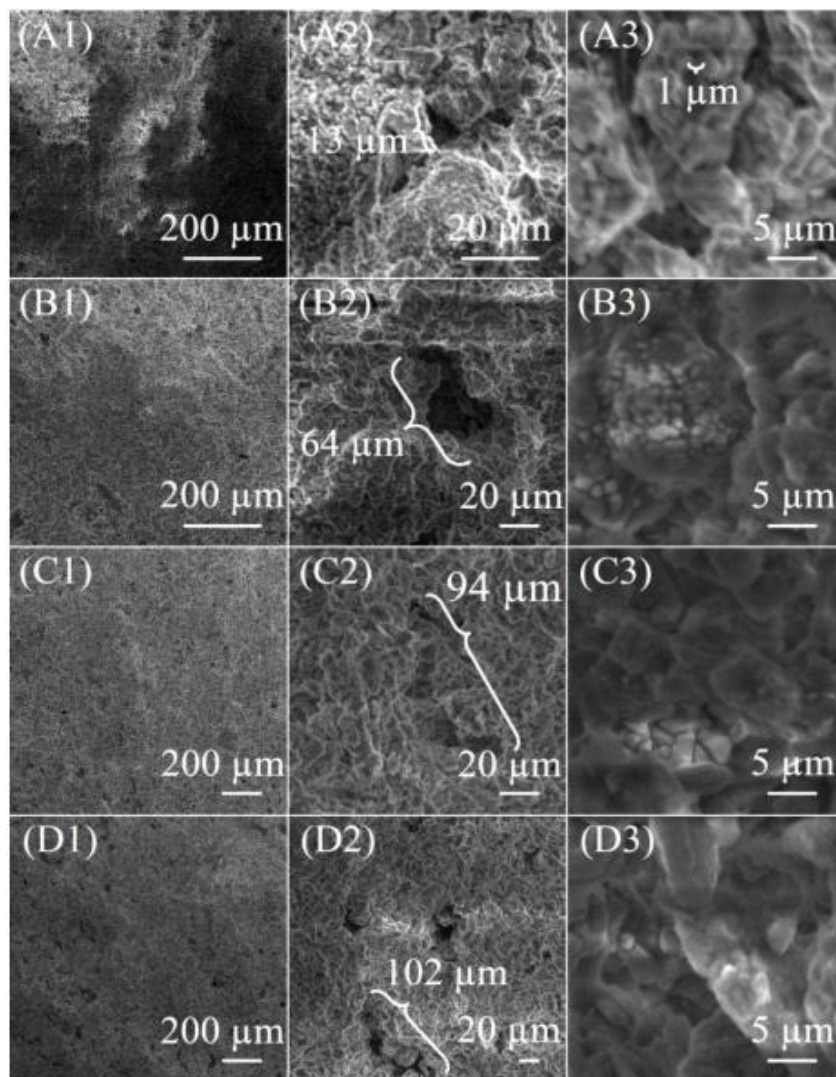
Dodavanjem praha ljuski zrna suncokreta uzorku utječe se na volumen, poroznost i skupljanje (vertikalno i radijalno). Iz grafičkog prikaza ovisnosti promjene skupljanja aluminijevog oksida s porastom udjela dodanog praha ljuski zrna suncokreta (slika 4.3) vidljivo je da se poroznost aluminijeve oksidne keramike ne povećava linearno s porastom udjela dodanog praha ljuski zrna suncokreta. U uzorku s masenim udjelom praha ljuski od 40% uočeno je veće skupljanje od uzorka s 60% praha ljuski. Moguć razlog tom efektu je jednoosni tlak pri prešanju peleta koji je vertikalno primijenjen, smješta čestice aluminijevog oksida bliže česticama praha ljuski u smjeru djelovanja opterećenja, ali ne i u poprečnom smjeru. Nestankom čestica praha ljuski pojavljuje se više praznog prostora uz radijus čestica aluminijevog oksida. Prazan prostor omogućio je međusobno dodirivanje čestica aluminijevog oksida i povećanja radijalnog skupljanja.[11]



Slika 4.3 Linearno i volumno skupljanje uzoraka aluminijevog oksida u ovisnosti o udjelu dodanog praha ljuski zrna suncokreta [11]

Na slici 4.4 prikazana je SEM mikrografija za sve uzorke aluminijeve oksidne keramike s različitim udjelima praha ljuski zrna suncokreta. Vidljivo je da uzorak s 0% dodatka praha ljuski sadrži pore veličina do 13 μm . Pore u tom uzorku postoje ili zbog nepravilno oblikovanih čestica aluminijevog oksida u sirovcu ili zbog spaljivanja polivinil alkohola (PVA) veziva (4.4.A2 i 4.4.A3). Prikazane su nasumično oblikovane pore u djelomično sinteriranoj matrici aluminijevog oksida (4.4.A1, 4.4.B1, 4.4.C1, 4.4.D1) i nasumično oblikovane čestice aluminijevog oksida (4.4.A3, 4.4.B3, 4.4.C3, 4.4.D3), veličine od 1 μm do 5 μm . Povećavanjem udjela praha ljuski i udjela PVA, pojavljuju se nove pore (4.4.B2, 4.4.C2, 4.4.D2) koje povezujemo sa izgaranjem praha ljuski i veziva ostavljajući šupljine veličine svojih čestica.

Pojavile su se i pore u obliku kanala od 1 do 4 μm . Do nastanka većih pora dolazi zbog nagomilavanja čestica ljuski zrna suncokreta.[11]



Slika 4.4 SEM mikrografija poroznog aluminijevog oksida s različitim masenim udjelima praha ljuski zrna suncokreta s (A) 0%, (B) 20%, (C) 40 %, (D) 60% [11]

Povećanjem poroznosti smanjuje se pouzdanost dobivenog proizvoda, jer se pore mogu definirati kao defekti strukture, odnosno koncentratori naprezanja koji smanjuju čvrstoću. Uzorci aluminijeva oksida s dodanim prahom ljuski imaju Weibullov modul između 9-13 jer se vrijednosti vlačne čvrstoće rasipaju zbog poroznosti. Uzorak s 0% praha ljuski ima velik Weibullov modul 45, 46 i malo rasipanje vrijednosti vlačne čvrstoće.

Iz literaturnih podataka može se zaključiti da dodavanjem praha ljuski zrna suncokreta aluminijevom oksidu postignuta je porozna keramička struktura s prikladnim mehaničkim svojstvima. Osmišljen je način iskorištavanja ljuski suncokreta koje su jeftin, prirodan i lako dostupan materijal. Široki raspon poroznosti koji ovaj prirodan materijal pruža može se primijeniti za filtere raznih tekućina i plinova. Istraživanjima nije pronađeno ograničenje za maksimalni primijenjeni maseni udio praha ljuski zrna suncokreta, što znači da se može i preko 60% prirodnog otpada dodati u sirovinsku mješavinu. Povećanjem poroznosti raste električna i toplinska otpornost te se materijalu povećava vrijednost izolacijskih karakteristika.[11]

4.2. Dodatak čvrstog otpada neoksidnoj keramici

Silicijev nitrid (Si_3N_4) pripada skupini neoksidne tehničke keramike. Česta mu je primjena radi stabilnosti pri visokim temperaturama. Posjeduje veću otpornost puzanju od metala i veću otpornost toplinskom šoku pored ostale keramike. Silicijev nitrid se konvencionalno dobiva fizikalnim miješanjem silicijevog dioksida s ugljičnim prahom pod dušičnom atmosferom na temperaturama 1400 °C-1500 °C. Provedena su istraživanja dobivanja silicijevog nitrida pirolizom praha rižinih ljuski koje se većinski sastoje od silicijevog dioksida i ugljika formiranog tijekom toplinske razgradnje celuloze iz ljuski u struji plina dušika. Nanovlakna silicijevog nitrada posjeduju izuzetnu čvrstoću i dobru istezljivost te su zato pogodna za proizvodnju viskera i vlakana. Analiziran je rast viskera i vlakana silicijevog nitrada redukcijom ugljika i nitriranjem ekonomičnih rižinih ljuski.[13]

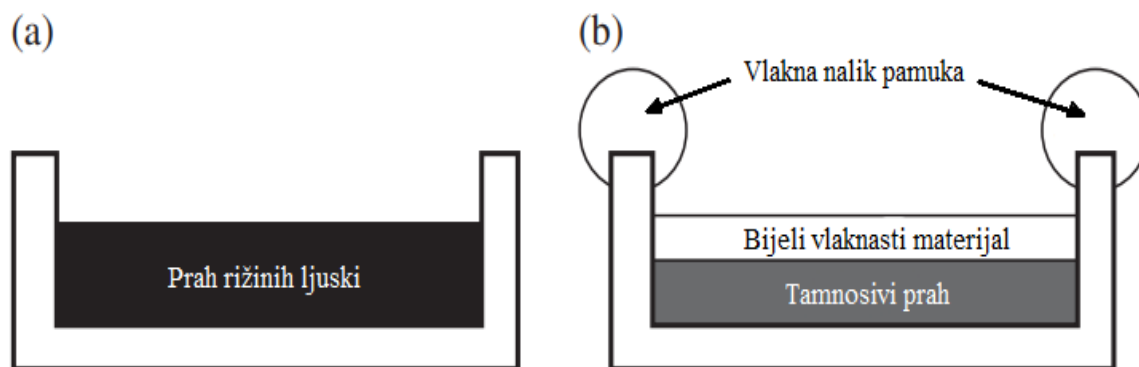
Termogravimetrijskom metodom određeno je da prah rižinih ljuski sadrži 83,52% organske tvari. Cjeloviti sastav praha rižinih ljuski s glavnim elementima i nečistoćama prikazan je u tablici 4.1.[13]

Rižine ljuske su oprane i natopljene u destiliranoj vodi 3 sata na temperaturi 90 °C u svrhu uklanjanja nečistoća. Naknadno su sušene u peći na 110 °C, 24 sata. Kako bi se proizveo pepeo, rižine ljuske su stavljene u vodoravni cjevasti protočni reaktor za pirolizu na 600 °C, u trajanju od 3 sata pod stalnim volumnim protokom argona od 36 L/h. Prah rižinih ljuski stavljen je u dvije limene posude s debljinom sloja od 2 mm. Posude su postavljene jedna pored druge u reaktor i zagrijane na 1400 °C-1470 °C s konstantnom brzinom ugrijavanja 10°/min. Protočni plin dušika u reaktoru sadrži 10% vodika i struji brzinom 50 L/h. Ispitan je utjecaj reakcijskog vremena od 3, 6 i 9 sati na uzorke.[13]

Tablica 4.1 Maseni udjeli nečistoća (%) u prahu rižinih ljuski[13]

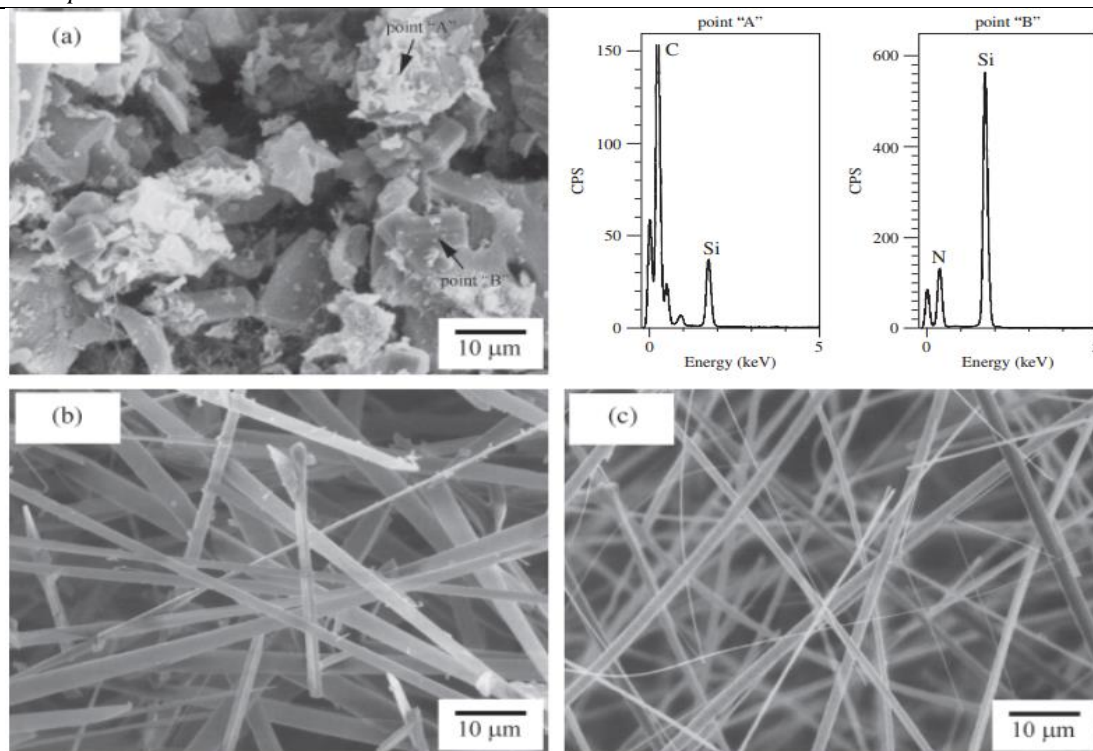
MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO
0,08	0,18	2,37	0,40	0,18	0,18	0,02	0,01

Crni prah rižinih ljuski se nakon redukcije ugljikom i nitriranja transformira u sloj tamnosivog praha prekriven bijelim vlaknastim materijalom. Slojevi su međusobno lako odvojiva. Također su na rubovima držača uzorka pronađena vlakna nalik pamuka, slika 4.5 pokazuje raspored produkata nastalih u uzorku. [13]



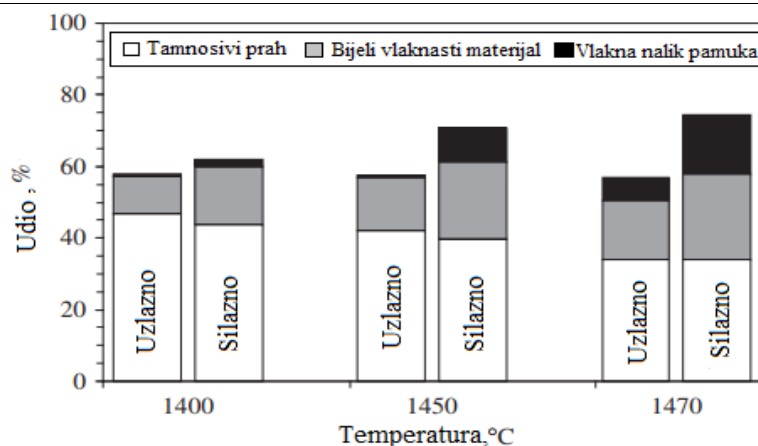
Slika 4.5 Shematski prikaz rasporeda uzorka unutar držača uzorka (a) prije i (b) poslije reakcije[13]

Mikrostrukture uzoraka promatrana pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) prikazana su na slici 4.6, može se uočiti da sloj tamnosivog praha nije fizikalno homogen. Na slici 4.6 (a) vidljivi su elementi nepravilnog oblika (točka A) izmiješani sa štapićastim zrnima (točka B). Energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDX) utvrđeno je da su nepravilni elementi bogati ugljikom, dok su štapićasta zrna bogata silicijevim dioksidom. Bijeli vlaknasti materijal i vlakna nalik pamuka su jednakog kemijskog sastava i morfologije. To su vlaknasti produkti, bogati silicijevim dioksidom. Bijeli vlaknasti materijal ima plosnatu strukturu u obliku oštrica, duljine otprilike 100 μm . Vlakna nalik pamuka su okrugla i glatka s promjerom između 200 nm i 2 μm te nekoliko milimetara duljine. TEM i SAED elektronska difrakcija određenog područja potvrđuju da su štapićasta zrna u tamnosivom prahu i vlakna nalik pamuka polikristalna. Nepravilno oblikovani elementi su amorfne strukture. Bijeli vlaknasti materijal na vrhu tamnosivog praha je nakupina pojedinačnih kristala silicijevog nitrida odnosno viskeri silicijevog nitrida. Slika 4.6 pokazuje pojedinačna vlakna ili zrna (a) tamnosivog praha i rezultati energetski disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX) na različitim mjestima sloja prikazane mikrostrukture tamnosivog praha, (b) bijelog vlaknastog materijala, (c) vlakna nalik pamuka sintetizirana redukcijom ugljika i nitriranjem praha rižinih ljuski na 1450 $^{\circ}\text{C}$ uz izotermno zagrijavanje 6 sati.[13]



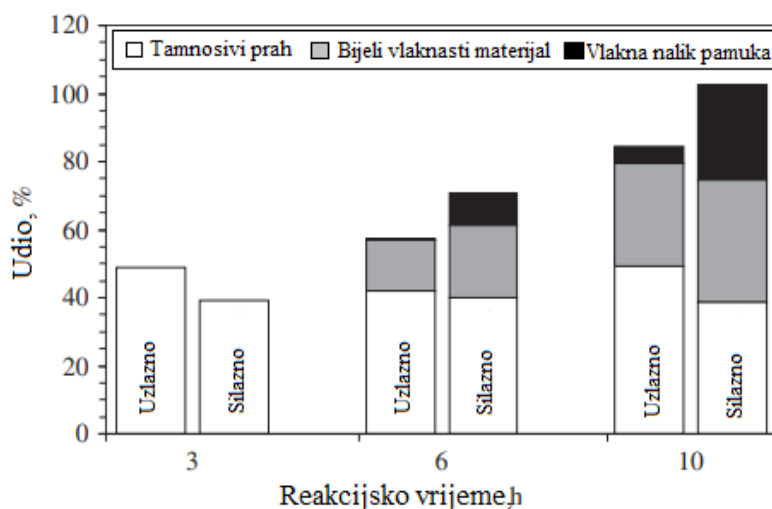
Slika 4.7 Morfologija uzoraka snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) (a) tamnosivog praha, (b) bijelog vlaknastog materijala (c) vlakna nalik pamuka sintetizirana redukcijom ugljika i nitriranjem praha rižinih ljuski na 1450 °C uz izotermno zagrijavanje 6 sati. Rezultati energetske disperzivne rendgenske spektroskopije (EDX) na različitim mjestima sloja tamnosivog praha (sa mikrostrukture prikazane na slici 4.6.a).[13]

Uzorak silicijevog nitrida sinteriran na 1450 °C uz izotermno zagrijavanje 6 sati ima maseni udio ugljika u tamnosivom prahu 29,9% i bijelom vlaknastom materijalu 5,6%. Bijeli vlaknasti materijal može sadržavati mali udio ugljika radi nepotpunog odvajanja od tamnosivog sloja. Zaostali ugljik može se eliminirati iz tamnosivog praha oksidacijom na 600 °C. Daljnjim zagrijavanjem nije zabilježena emisija ugljikovog dioksida i monoksida. Temperatura oksidacije bi trebala biti što niža da se izbjegne oksidacija silicijevog nitrida. Redukciju ugljikom i nitriranje praha rižinih ljuski potrebno je izvoditi iznad 1400 °C. Ispod te temperature ne izlučuje se silicijev nitrid, masa praha rižinih ljuski je konstantna i ne nastaju vlaknasti produkti. Slika 4.7 prikazuje utjecaj reakcijske temperature na tipove produkata osobito tamnosivog praha i vlakna nalik pamuka. Što je viša temperatura veća je količina vlakana nalik pamuka. A udio tamnosivog praha se smanjuje povećanjem temperature. Osim temperature vidljiv je i utjecaj pozicije držača uzoraka na tipove produkata pri svim temperaturama. Pozicioniranjem dva uzorka tamnosivog praha jedan pored drugog u jednakim temperaturnim područjima reaktora, udio vlaknastih produkata je veći u držaču uzorka izloženog silaznom strujanju plina nego kod držača uzorka izloženog uzlaznom protoku plina.[13]



Slika 4.8 Utjecaj reakcijske temperature na udio produkata silicijevog nitrida sinteriranog toplinskom obradom na različitim temperaturama (uz izotermno držanje od 6 sati) i nitriranjem praha rižinih ljuski u dva držača uzoraka. [13]

Slika 4.8 pokazuje utjecaj reakcijskog vremena na nastajanje produkata u uzorku. Nakon 3 sata reakcije uzorci sadrže većinom tamnosivi prah (TSP) s neznatnim udjelom bijelog vlaknastog materijala (BVM) na vrhu, a vlakna (VNP) na rubu nisu formirana. Povećavanjem reakcijskog vremena udio tamnosivog praha ne oscilira pretjerano, dok se količina vlaknastih produkata povećava. Također na oblikovanje vlaknastih produkata se može utjecati povećanjem protoka plina s 50 na 70 L/min nakon 6 sati ispitivanja i temperature 1450 °C. Nakon 10 sati ispitivanja uzorci sadrže vlakna, osobito u držaču uzorka postavljenog na nizvodno strujanje plina. Za potpunu pretvorbu praha rižinih ljuski potrebno je preko 10 sati. Analizom mikrostrukture optičkim mikroskopom utvrđeno je da vlakna u slojevima bijelog vlaknastog materijala i vlaknima nalik pamuka postaju dulja s produljenjem vremena reakcije. [13]



Slika 4.9 Utjecaj reakcijskog vremena na formiranje produkata silicijevog nitrida redukcijom ugljika i nitriranjem praha rižinih ljuski u dva držača uzoraka na temperaturi od 1450 °C. [13]

XRD i XPS analiza tamnosivog praha utvrđeno je prisustvo amornog silicijevog dioksida, te kisika i ugljika. Nastaje međuprodukt iz čvrstog stanja reakcije silicijevog dioksida i ugljika iz praha rižinih ljuski koja dalje može reagirati s dušikom za stvaranje silicijevog nitrída. U prahu rižinih ljuski ti elementi su prirodno povezani pa međufaza nastaje u početnom periodu reakcije. Iz tog razloga reakcija može biti agresivnija kod ovakve pripreme nego kod fizikalnog miješanja s ugljikom.[13]

Na temelju provedenih istraživanja potvrđeno je da se silicijev nitrid može dobiti sintezom iz praha rižinih ljuski i plina dušika u relativno kratkom vremenu. Toplinskom obradom organskog materijala u struji dušika formiraju se tri oblika silicijevog nitrída koja su međusobno lako odvojiva. U držaču uzorka nastao je tamnosivi prah te na njemu nakupina monokristalnih viskera. Dugačka vlakna formirala su se izvan šupljina držača uzorka. Konstantnim generiranjem pare silicijevog monoksida rezultira konstantnim rastom kratkih i dugačkih vlaknastih produkata. Povećanjem temperature reakcije ili protoka plina dušika povećava se i dotok pare silicijevog monoksida što olakšava formiranje viskera i dugačkih vlakana. Korištenjem rižinih ljuski kao porozno sredstvo minimalizirali su se troškovi proizvodnje. [13]

4.3. Dodatak čvrstog otpada silikatnoj keramici

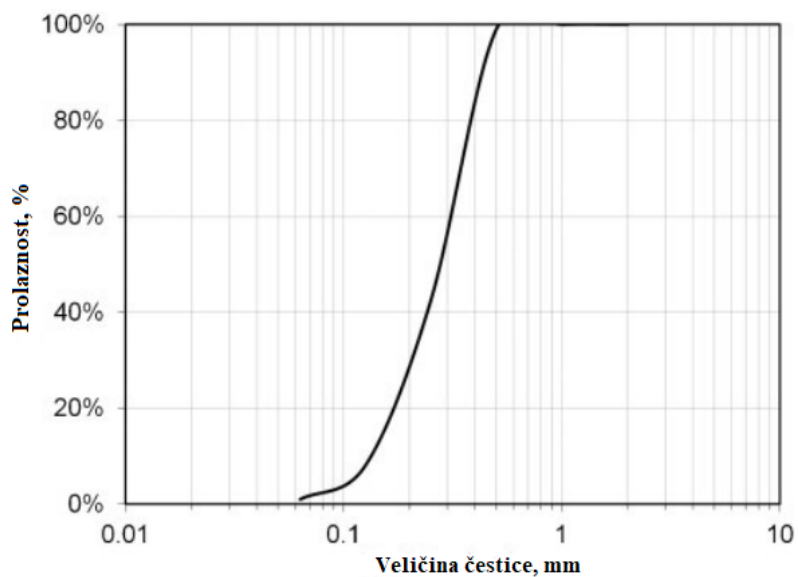
Kava je svjetski poznat napitak, s godišnjom neposrednom proizvodnjom taloga kave od otprilike 6 Tg. Industrija kave proizvodi velike količine ostataka otpadnog taloga i sjemenog opna zrna kave. Većina ostataka nastaje u procesu prženja i kuhanja kave. To je organski otpad toksičnog karaktera koji se prilikom odlaganja u okoliš prirodno razgrađuje otpuštajući ugljik i dušik u atmosferu. Moguća rješenja iskorištavanja nastalog otpada su u proizvodnji etanola, bioetanola i ulja od kave, upotreba kao apsorpcijski materijal i aktivni ugljen. Istraživanje pokazuje utjecaj otpadnog taloga kave kao sredstvo za stvaranje pora u uzorcima od gline. [14] Za potrebe ispitivanja korištena je glina i otpad taloga kave iz procesa kuhanja. Glina se većinski sastoji od silicijevog dioksida, aluminijevog oksida i kalcijevog oksida. Tablica 3.1 prikazuje kemijski sastav većinskih oksida prisutnih u glini iskazan u maseni udjelima. Također korištene su tri temperature sinteriranja 900 °C, 1000 °C i 1100 °C kako bi se utvrdio njihov utjecaj na sinterirane uzorke gline. [14]

Tablica 4.2 Kemijski sastav čiste gline[14]

Oksidi	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O	ZrO ₂
%	61,48	1,61	21,89	3,74	0,47	0,06	8,73	0,07	1,85	0,08	0,01

Ispitivanje je započelo prethodnim sušenjem komponenata na temperaturi od 60 °C. Čestice kave dodane su u uzorke gline u različitim udjelima od 5%, 10%, 15% i 20%. Uzorci su oblikovani postupkom mokrog/vlažnog prešanja s primijenjenom silom od 2,6 kN. Nakon 24 sata oblikovani uzorci gline dimenzija 120×120×10 mm izvađeni su iz kalupa i sušena 24 sata na temperaturi 110 °C. Uzorci su zagrijavani u električnoj peći pod oksidacijskim uvjetima na ispitivane temperature 900 °C, 1000 °C i 1100 °C. Zagrijavanje se odvijalo s porastom temperature 2,7 °C/min i dva stadija od jednog sata, na 525 °C i na maksimalnoj temperaturi. Uzorci dimenzija 700×700×25 mm pripremljeni su na isti način za ispitivanje toplinske vodljivosti.[14]

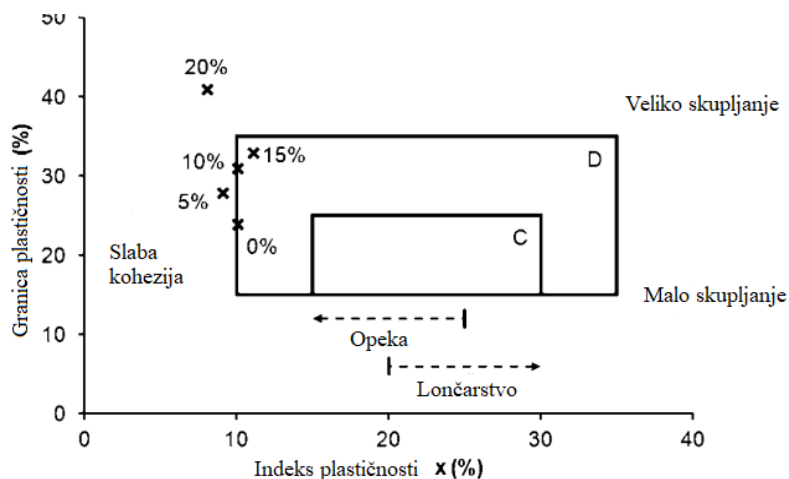
Otpadni talog kave dodao se glini bez prethodne obrade, jer otpad kave ima usku raspodjelu veličine čestica. Iz slike 4.9 vidljivo je da 90% čestica kave ima dimenzije između 125 i 500 μm.[14]



Slika 4.10 Raspodjela veličine otpadnih čestica kave[14]

Uzorci gline s 10% i 15% dodatka taloga kave za razliku od uzoraka bez taloga pokazali su adekvatna svojstva za oblikovanje ekstruzijom te je dodatak taloga kave omogućio dodatan način oblikovanja gline.

Općenito povećavanjem udjela kave smanjuje obradivost uzorka. Uzorci s 10% i 15% otpadnog taloga pokazuju dostatnu obradivost i poželjne karakteristike u proizvodnji, međutim uzorci s 5% i 20% nemaju odgovarajuću obradivost radi slabe kohezije, što je vidljivo na slici 4.10.[14]



Slika 4.11 Obradivosti gline [14]

Promjene u linearnom skupljanju izmjerene su prije i poslije sušenja i sinteriranja. Temperatura ima ključnu ulogu na skupljanje uzoraka, sinteriranje i pojavu staklaste faze. Uzorci s većim udjelom kave pokazuju umjereno do povećano skupljanje. Tablica 4.3 pokazuje glavne vrijednosti linearnog skupljanja u svim proizvodnim procesima. Uzorci gline s dodatkom 5% i 10% otpadnog taloga nakon sušenja na sobnoj temperaturi i na 110 °C imaju malo skupljanje, dok uzorci s 15% i 20% imaju slične vrijednosti ali za bolju obradivost potrebno je dodati veće količine vode. Nadodana voda ispari tijekom procesa sušenja i uzrokuje veće skupljanje u uzorku. Povećavanjem temperature sinteriranja uzoraka silikatne keramike bez kave uzrokuje veće linearno skupljanje jer na većim temperaturama alkalni oksidi su u rastaljenom stanju i povećavaju udio amorfnе faze. Iz tog razloga smanjenje udjela gline smanjuje sveukupno skupljanje silikatne keramike (tablica 4.3).

Uzorak s 5% otpadnog taloga pokazuje i smanjenje linearnog skupljanja jer prilikom sublimacije čestice taloga kave ostavljaju šupljine.[14]

Tablica 4.3 Utjecaj udjela otpadnog taloga kave na linearno skupljanje silikatne keramike, % [14]

	Sobna temperatura	110 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
0%	2,93	3,02	3,07	3,10	3,35
5%	2,27	2,58	2,98	2,59	2,40
10%	2,38	2,80	2,67	3,23	3,46
15%	2,72	2,98	3,07	3,35	3,69
20%	2,72	2,85	3,63	3,44	3,32

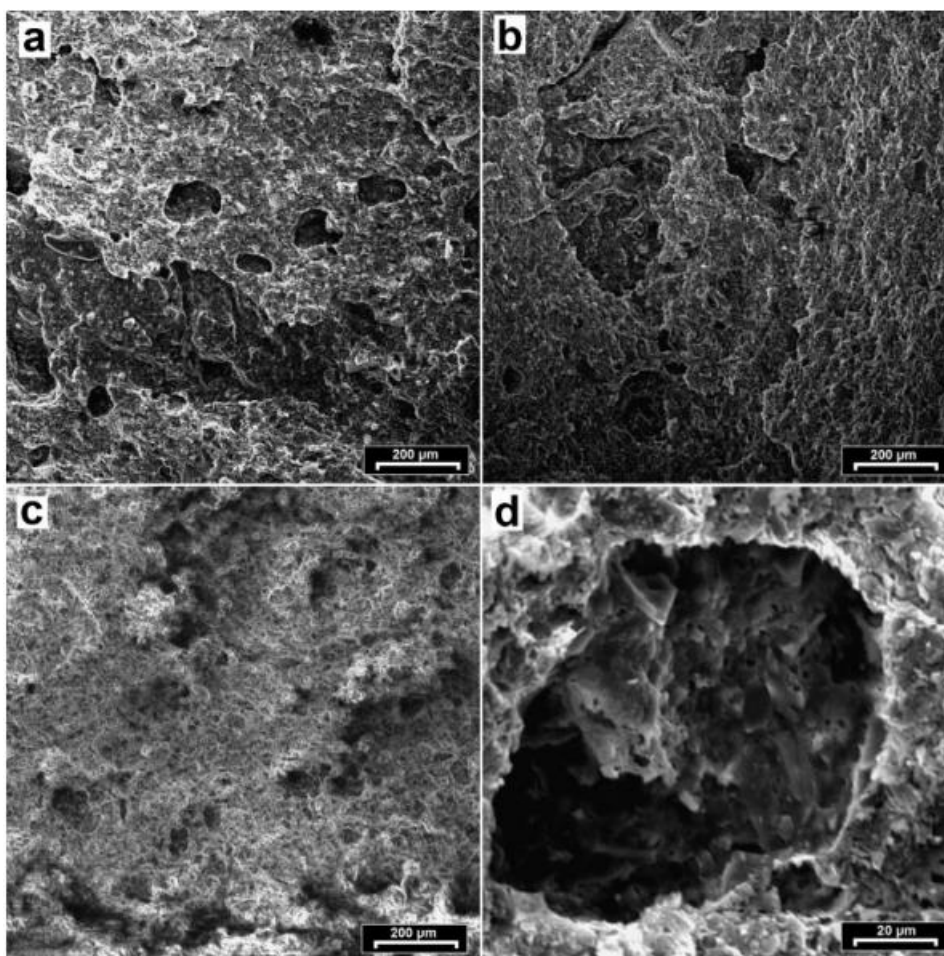
U tablici 4.5 pokazane su srednje vrijednosti poroznosti, apsorpcije vode i gustoće kao funkciju temperature sinteriranja i količine kave u silikatnoj keramici. Povećanjem udjela otpadnog taloga kave veća je apsorpcija vode koja ima značajan utjecaj na mehanička svojstva, povećavajući keramici otpornost i izdržljivost. Povećavanjem temperature dolazi do laganog pada poroznosti silikatne keramike. Povećanjem količine otpada kave uzrokuje veću poroznost i smanjenje gustoće.[14]

Tablica 4.4 Utjecaj temperature sinteriranja i dodatak otpada na poroznost, apsorpciju vode i gustoću silikatne keramike [14]

	Poroznost, %			Apsorpcija vode, %			Gustoća, g/cm ²		
	900 °C	1000 °C	1100 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
0%	30,05	31,06	31,31	18,14	18,53	18,86	1,657	1,676	1,660
5%	37,23	38,50	39,43	25,49	25,90	26,26	1,464	1,487	1,501
10%	50,21	50,65	49,39	38,33	38,69	37,42	1,310	1,309	1,320
15%	56,14	55,92	56,48	47,77	47,23	48,66	1,175	1,184	1,165
20%	61,10	60,81	59,93	58,30	57,42	55,76	1,048	1,059	1,075

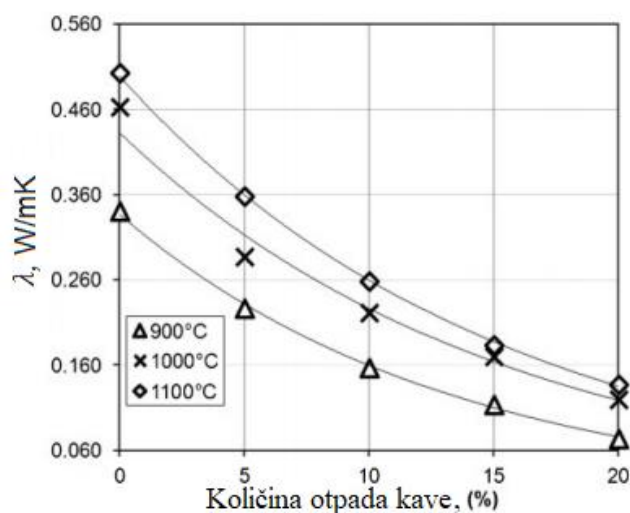
Rastaljeni materijali djelomično popunjavaju pore i uzrokuju smanjenje ili čak potpuno zatvaranje pora. Slika 4.11 sa SEM mikroskopom potvrđuje povećanje amorfnе faze s povećavanjem maksimalne temperature sinteriranja. Također je moguće vidjeti smanjenje broja pora s promjerom preko 100 μm.[14]

Povećavanjem temperature uzoraka silikatne keramike s dodanim otpadom uočavaju se znatna odstupanja u strukturi pore. Veliki utjecaj na uzorke ima potpuno spaljivanje čestica kave do temperature 500 °C[14]



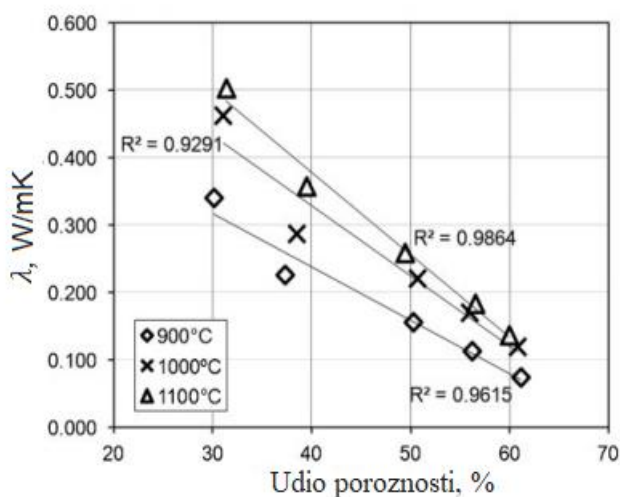
Slika 4.12 SEM snimka mikrostrukture uzorka čiste gline na temperaturama sinteriranja, a 900 °C, b 1000 °C, c 1100 °C na istoj skali vidljiv porast amorfne faze, d 1100 °C prikaz sitnih pora [14]

Za sve temperature sinteriranja, veće količine otpadnog taloga smanjuju toplinsku vodljivost, što je prikazano na slici 4.12. U uzorku s 20% kave smanjenje toplinske vodljivosti je 75%, a čak u uzorku s 5% je značajno smanjenje toplinske vodljivosti od preko 30%. Uzorak s 20% kave zagrijan na 900 °C ima toplinsku vodljivost $0,074 \text{ W(mK)}^{-1}$ što je vrijednost slična materijalu plutu koji je poznati izolator.[14]



Slika 4.13 Koeficijent toplinske vodljivosti silikatne keramike u ovisnosti o količini dodanog otpada kave[14]

Na slici 4.13 vidljiva je povezanost toplinske vodljivosti i poroznosti, povećanjem poroznosti kod svih uzoraka smanjuje se toplinska vodljivost. Na toplinsku vodljivost utječe i temperatura sinteriranja. Različite temperature sinteriranja uzrokuju drugačiju mikrostrukturu i količinu amorfne faze, a veća toplinska vodljivost rezultat je veće amorfne faze.



Slika 4.14. Utjecaj poroznosti silikatne keramike na toplinsku vodljivost [9]

Povećavanjem udjela kave, smanjuje se savojna čvrstoća. Uzorku s 5% otpada savojna čvrstoća pada preko 30% te takav materijal ne bi bio prikladan za proizvodnju krovnih pločica.[14]

Mehanička čvrstoća silikatne keramike dobivene iz gline određena je poroznošću i udjelom amorfne faze. Iz tog razloga se vrijednosti tlačne čvrstoće povećavaju pri temperaturama

sinteriranja od 900 °C do 1100 °C i poprilično ovise o dodacima otpada. Prema padu čvrstoće uočeno je se da su uzorci s 5% i 10% otpada koji su sinterirani na 1100 °C dobar konstrukcijski materijal prikladan u teškim vremenskim uvjetima, dok uzorci s 10% otpada koji su sinterirani na 1100 °C i 15% sinterirani na 1100 °C otporni umjerenim vremenskim uvjetima. Uzorku koji sadrži 20% taloga kave značajno se smanjila vrijednost tlačne čvrstoće, čak i do 85% bez obzira na primijenjenu temperaturu sinteriranja te iz tog razloga nije prikladan za primjenu kao konstrukcijski materijal. [14]

Rezultati ispitivanja pokazali su da je dodatak otpada taloga kave prikladan za korištenje u određenom omjeru u proizvodnji tehničke silikatne keramike - glinenih opeka s prihvatljivim mehaničkim svojstvima. Povećanjem poroznosti i s najmanjim udjelom dodatka otpada smanjuje se toplinska vodljivost uz poboljšanje izolacijskih svojstva. Mješavine gline i dodataka otpada u odgovarajućem omjeru mogu dati dobru obradivost i na taj način povećavati mogućnosti oblikovanja. Ponovno korištenje otpadnog taloga kave utjecalo bi na smanjenje korištenja neobnovljivih prirodnih resursa i doprinijelo poboljšanju izolacijskih svojstava tehničke silikatne keramike uz smanjenje energetske potrošnje. Ovaj pristup mogao bi pružiti kompromisno rješenje upravljanju otpadom, smanjenju korištenja neobnovljivih izvora i ponuditi ekonomičnija rješenja u proizvodnji tehničke silikatne keramike. [14]

4.4. Dodatak čvrstog otpada za dobivanje keramičkih membrana

Dodavanjem recikliranog otpada lebdećeg pepela mogu se dobiti mulitne keramičke membrane. Primjena anorganskih keramičkih membrana povećava se sve većim potrebama za masivnim pročišćavanjem otpadnih voda, visokotemperaturnih plinova i recikliranjem prahova. Keramičke membrane su toplinski, kemijski i mehanički stabilne tvari prihvatljive za okoliš. Ograničena im je primjena u jakim lužinama i kiselinama te su veći troškovi sinteriranja radi visokih temperatura sinteriranja. Kako bi im se povećala isplativost osmišljene su jeftinije i jednostavnije tehnike proizvodnje keramičkih membrana dodatkom tvari s nižim talištem, jeftinih glinenih sirovina (kaolin i boksit) i industrijskog čvrstog otpada. Na taj način omogućeno je sinteriranje na nižim temperaturama uz smanjenje troškova proizvodnje. Membrane mogu biti makroporozne jednoslojne ili višeslojne s formiranom asimetričnom strukturom određenih veličina pora. Primjer industrijskog čvrstog otpada koji se može koristiti za dobivanje mulitne keramičke membrane je lebdeći pepeo, nusprodukt dobiven tijekom izgaranja ugljena u termoelektranama. Navedeni otpad uzrokuje ozbiljne probleme odlaganjem i uzrokuje zagađivanje okoliša. Glavne komponente lebdećeg pepela su Al_2O_3 i SiO_2 (koje su glavne komponente mulita) uz dodavanje prirodnog boksita mogu se dobiti kvalitetne porozne keramičke membrane na bazi mulita. Mulit je prikladan materijal za membrane jer ima visoko talište, dobru korozivsku otpornost, niski koeficijent toplinske ekspanzije i sadrži prirodne izvore aluminija i silicija što je bitno za procese odvajanja u okolišu.[15]

Podloga za mulitne membrane pripremljena je dodatkom AlF_3 i V_2O_5 katalizatora kristalizacije u smjesu lebdećeg pepela i prirodnog boksita. Uobičajeniji sastav boksita je $(2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot y\text{V}_2\text{O}_5$, gdje je y omjer mase V_2O_5 s rasponom $y = 0, 1, 0, 3, 0$ i $5, 0$. Maseni udio AlF_3 označen sa x je i izvor aluminija za formiranje stehiometrijskog koeficijenta 3:2 mulita u svojoj transformaciji u Al_2O_3 zatim reakcijom s SiO_2 . Svi uzorci su označeni s A_xV_y . A predstavlja AlF_3 , dok V označuje V_2O_5 . Brojevi u pratnji predstavljaju njihov maseni udio u uzorcima. Polazne sirovine, usitnjene su u kugličnim mlinu konstantnom brzinom od 500 okr./min u dehidriranom etanolu tijekom 12 sati.

Nakon kompletnog sušenja, mješavina praha je pomiješana s organskim vezivom PVA-1750 (5% masenog udjela) u tarioniku i zatim jednoosno prešana s 190 MPa u cilindrične pelete ($d=20$ mm i 1-2 mm debljine) i pravokutne ploče ($40 \times 7 \times 3-4$ mm).[15]

Sirovci (zeleni izradci) su postavljeni u zatvorenu aluminij oksidnu posudu i sinterirani u električnoj peći na zraku 2,5 sata s različitim temperaturama sinteriranja od 1200 °C do 1500

°C. Brzina zagrijavanja je bila 2°/min od sobne temperature do 950 °C, a zatim 5 °/min do konačne temperature. Vrijeme izotermnog držanja bilo je 1 sat na 950 °C kako bi se mogla formirati kristalna mulitna međufaza ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$) u obliku šipke.[15]

Gustoća i otvorena poroznost su određeni Archimedovom metodom. Raspodjela pora i propusnost strujanja dušika analizirano je metodom istiskivanja plina i tekućine.[15]

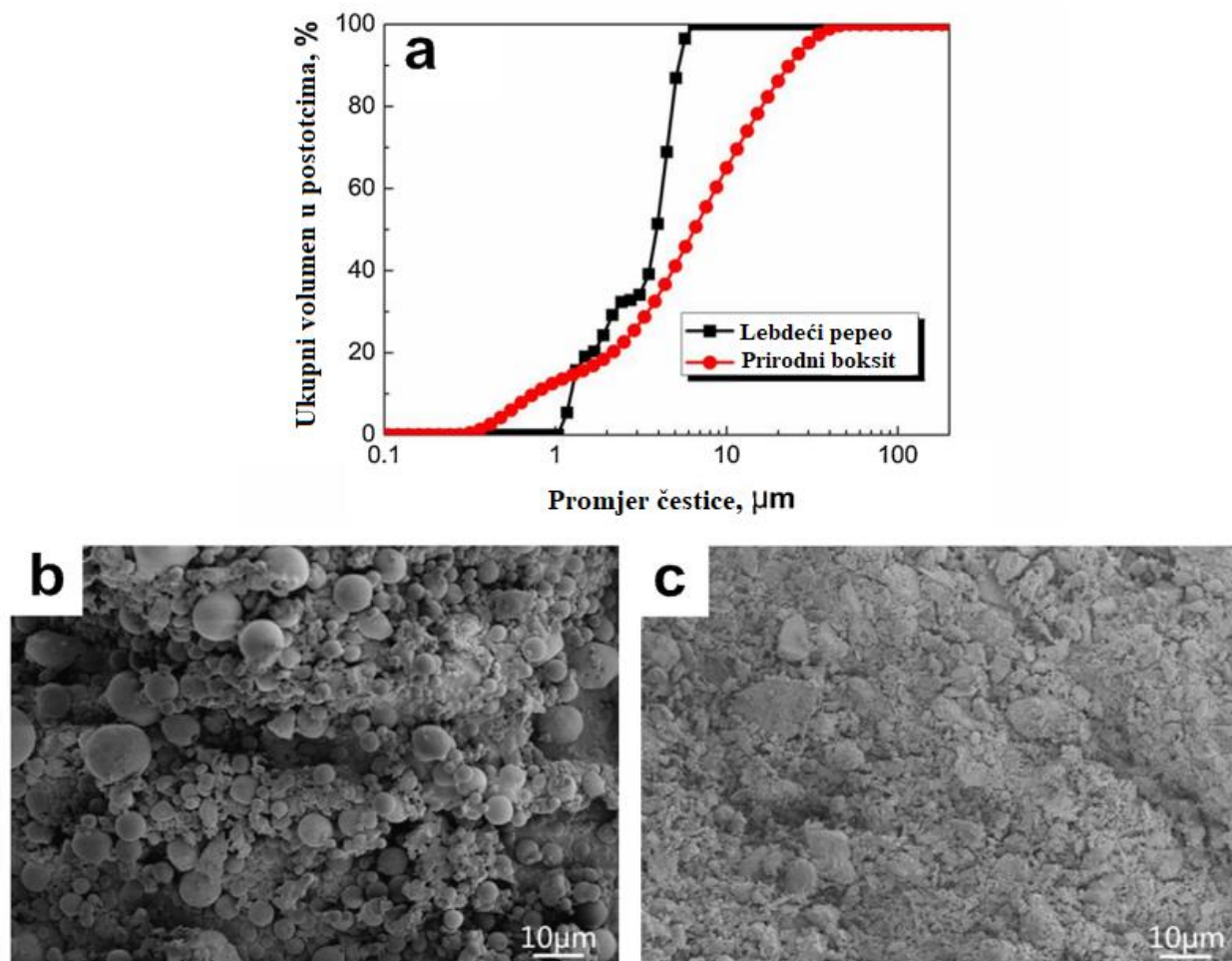
U tablica 4.5 prikazan je kemijski sastav prirodnog boksita i lebdećeg pepela. Lebdeći pepeo se većinski sastoji od Al_2O_3 , SiO_2 i prijelaznih metalnih oksida. Glavni sastojci boksita su Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 i TiO .[15]

XRD analiza uzorkom uzorka lebdećeg pepela i prirodnog boksita utvrđeno je da su glavne kristalne faze u lebdećem pepelu mulit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ i kvarc $\alpha\text{-SiO}_2$. Uočena je i amorfna faza silicijevog dioksida dok su u boksitu glavne faze ($\text{AlO}(\text{OH})$), ortorombski kristalni sustav i kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trikliniski kristalni sustav.[15]

Tablica 4.5 Kemijski sastav lebdećeg pepela i prirodnog boksita[15]

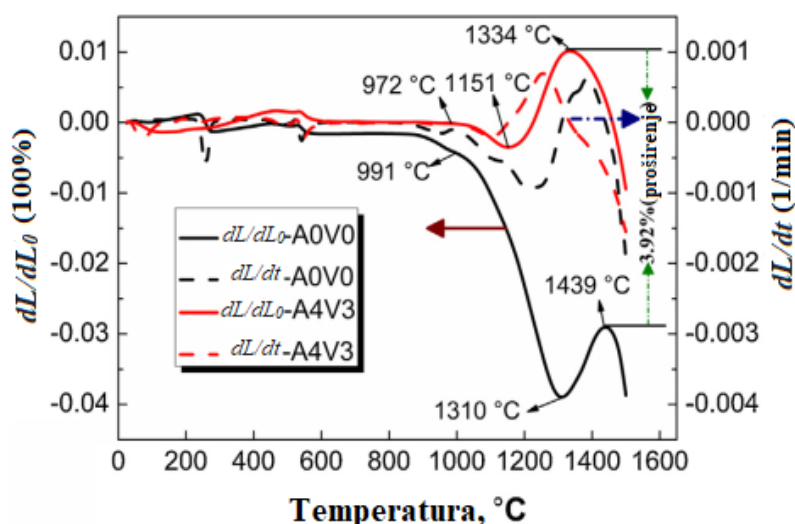
Materijal	Kemijski sastav (maseni udio, %)										
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3	P_2O_5	Ostalo
Lebdeći pepeo	32,08	57,56	3,49	1,58	1,22	0,96	0,46	0,20	0,16	0,13	0,53
Prirodni boksit	63,53	10,41	7,08	2,98	0,47	0,28	0,15	0,20	0,18	0,22	0,11

Na slici 4.14a prikazana je razdioba veličine čestica lebdećeg pepela i prirodnog boksita nakon mljevenja 12 sati te SEM snimka lebdećeg pepela (4.14b) i prirodnog boksita (4.14c) [15]. D50 lebdećeg pepela je 3,9 μm , s većinskom raspodjelom čestica između 1,7 i 4,8 μm (D20-D80) dok prirodni boksit ima veću distribuciju rasporeda čestica s D50 od 7,4 μm i većinu čestica između 2,2 i 16,3 μm (D20 do D80) vidljivo na slici 4.14 b). Lebdeći pepeo se sastoji većinom od silikatnih minerala, mješavina poput pahulja i približno sferičnih čestica što pogoduje pripremi poroznih materijala. Prirodni boksit se većinski sastoji od čestica nepravilnih struktura s malo finih čestica, slika 4.14 c).[15]



Slika 4.15 a) Razdioba veličine čestica lebdećeg pepela i prirodnog boksita te SEM snimka (b) lebdećeg pepela i (c) prirodnog boksita [15]

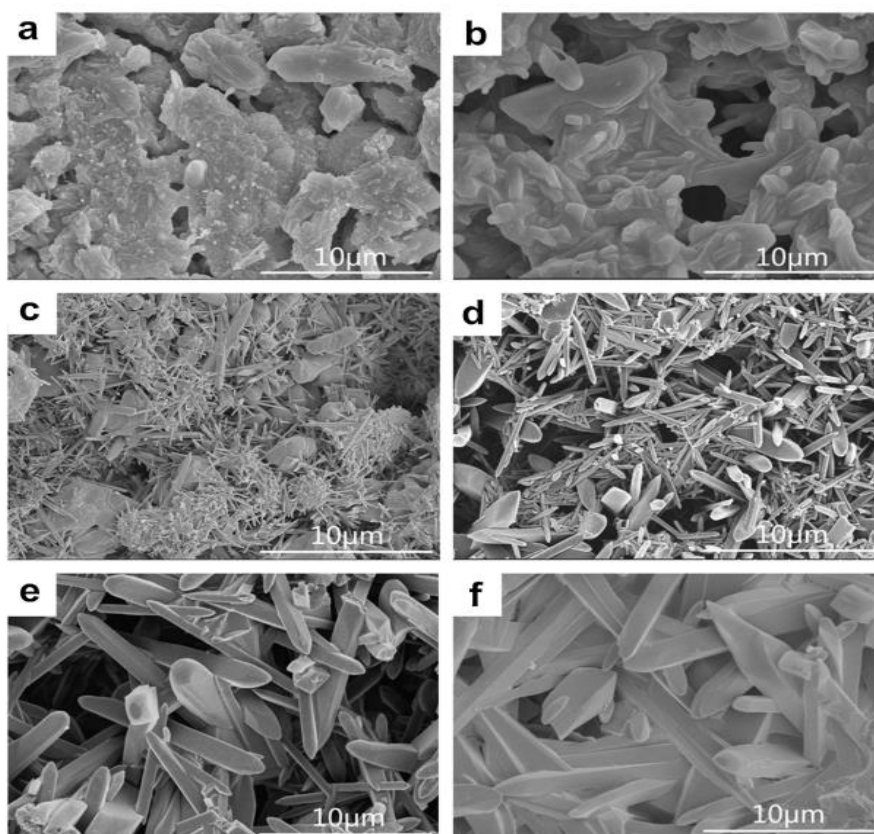
Dobivene su dinamičke krivulje sinteriranja na temelju dilatometričnog testa na slici 4.15. Ponašanje sinteriranja se može podijeliti u 3 faze na visokim temperaturama iznad 800 °C. Kod uzorka bez dodataka, A0V0 u prvoj fazi odvija se značajno zgušnjavanje (skupljanje 3,5%). Započinje na 991 °C i produžuje se do 1310 °C, zatim volumno širenje u iznosu od 1% pri temperaturama 1310°C do 1490 °C radi procesa rasta kristala mulitizacije. Iznad 1439 °C uzorak se ponovno smanjuje kao rezultat tekuće faze sinteriranja koja se zgušnjava. Naime, uzorak A4V3 u prvoj fazi pri nižim temperaturama od 972 °C do 1151 °C ima lagano zgušnjavanje od 0,34% te se veće povećanje zbiva u temperaturnom rasponu od 1151 °C do 1334 °C i iznosi 1,37%. Sveukupno povećanje uzorka je 3,92% što je veće od uzorka bez dodataka. Rast kristala mulita se značajno ubrzava zbog dodatka AlF_3 i V_2O_5 . Iznad 1334 °C do 1500 °C je treća faza sinteriranja i uzorak se smanjuje jer sinteriranje u rastaljenoj fazi dopušta zgušnjavanje.[15]



Slika 4.16 Linearno skupljanje (dL/L_0) i različito linearno skupljanje (dL/dt) između sobne temperature i 1500 °C za uzorak bez aditiva (A0V0) i uzorak s 4% AlF_3 i 3% V_2O_5 (A4V3) [15]

U uzorku bez aditiva, A0V0, smanjuje se postotak skupljanja i teorijske gustoće pri temperaturama 1200 °C-1400 °C zbog rasta kristalnih zrna mulita što uzrokuje povećanje volumena što je vidljivo na slici 4.15. Tijekom procesa sinteriranja konstantan je rast kristala. Povećanjem udjela V_2O_5 udjela (0%, 1%, 3%, 5%) povećava se otvorena poroznost s istim udjelom AlF_3 od 4%. Što znači da je V_2O_5 efektivan u povećanju poroznosti za membranske podloge. V_2O_5 ubrzava formiranje i rast mulitnih kristala kroz metastabilnu tekuću fazu, dok AlF_3 povećava anizotropni rast mulitnih kristala[15].

Prosječna veličina pora se povećava do 1400 °C radi ukupnog povećanja volumena te zatim smanjuje radi ponovnog zgušnjavanja. Uzorak s dodatcima pri većim temperaturama sinteriranja sadrži pore od 1,5 μm jer se formiraju i rastu mulitni kristali u obliku iglica. Na nižim temperaturama sinteriranja svim se uzorcima povećava poroznost i čvrstoća. Na višim temperaturama se uzorku bez dodataka nastavljaju obje karakteristike povećavati dok se uzorku s dodatcima smanjuje samo čvrstoća, a poroznost nastavlja rasti. Veća otvorena poroznost se postiže u uzorku s 4% AlF₃ i 3% V₂O₅ (A4V3) sa istom čvrstoćom kao uzorak bez dodataka (A0V0). Protok dušika kroz membranske podloge ovisi o veličini pora, povećanjem pora povećava se protok dušika. Slika 4.16 prikazuje SEM fotografije za uzorke sinterirane na različitim temperaturama od 1200 °C do 1500 °C u trajanju od 2,5 sati. Uočene su znatne razlike u mikrostrukturi. Uzorak bez dodataka sadrži poroznu strukturu sa staklenom matricom i manjom količinom umetnutih štapićastih mulitnih kristalima i manjim udjelom viskera. Uzorak s dodatcima sadrži poroznu strukturu s produljenim mulitnim kristalima koji se povećanjem temperature sinteriranja i vremena ispitivanja značajno povećavaju. Udio amorfne faze se smanjuje i viskeri postaju dulji i deblji.[15]



Slika 4.17 SEM snimka membranskih podloga A0V0 i A4V3 sinterirane na različitim temperaturama a) Uzorak bez dodataka (A0V0), 1300 °C b) Uzorak bez dodataka (A0V0), 1400 °C c) Uzorak s 4% AlF₃ i 3% V₂O₅ (A4V3), 1200 °C d) Uzorak s 4% AlF₃ i 3% V₂O₅ (A4V3), 1300 °C e) Uzorak s 4% AlF₃ i 3% V₂O₅ (A4V3), 1400 °C f) Uzorak s 4% AlF₃ i 3% V₂O₅ (A4V3), 1500 °C [15]

Na temelju provedenih ispitivanja utvrđeno je da otpadnim lebdećim prahom i prirodnim boksitom uz dodatke AlF_3 i V_2O_5 , mogu se dobiti mulitne keramičke membrane s povećanom otvorenom poroznošću bez degradacije čvrstoće. Prilagođavanjem dodataka i temperature sinteriranja kontrolira se mikrostruktura podloga mulitnih keramičkih membrana. Uzorak s 4% AlF_3 i 3% V_2O_5 sinteriran na 1300 °C ima najpovoljnija svojstva s 50% otvorene poroznosti i strukturu mulitnih viskera.[15]

5. DODATAK ČVRSTOG OTPADA BIOKERAMICI

Volastonit (CaSiO_3) je radi svojih svojstva bioaktivnosti i biokompatibilnosti najčešće korišteni materijal za implantante te regeneraciju kosti. Volastonit je toplinski stabilan i korozijski otporan materijal koji ima nisku toplinsku vodljivost i kemijsku inertnost. Pojavljuje se u dva oblika minerala ovisno o temperaturi. Pri niskoj temperaturi u obliku β -volastonit i α -volastonit pri visokim temperaturama. Prisutnost kalcijevih i silicijevih iona ima ključnu ulogu u formiranju hidroksiapatitnog sloja koji utječe na proces mineralizacije i na mehanizam povezivanja s kostima. Za veću bioaktivnost preporuča se dobivanje volastonita sol-gel tehnikom, međutim potrebno je zamijeniti konvencionalne skupe dodatke. Istraživanja su pokazala da za dobivanje volastonita mogu se koristiti prirodni izvor silicijevog dioksida i kalcijevog oksida iz pepela rižinih ljuski i ljuski jajeta.[16]

Ljuske kokošjih jaja su odvojene od unutarnje membrane i očišćene s običnom vodom te deioniziranom vodom. Ljuske su sušene na $120\text{ }^\circ\text{C}$ na 2 sata na vrućem zraku peći. Osušene ljuske su samljevene u fini prah. Kalcijev oksid je održan iz praha ljuski jajeta kalciniranjem na $900\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 sata.[16]

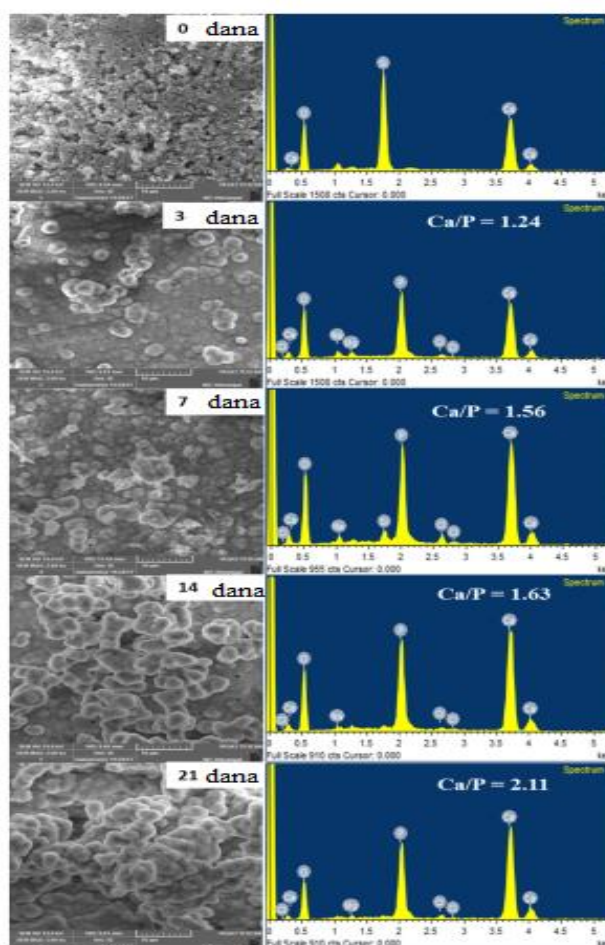
Rižine ljuske su oprane nekoliko puta običnom vodom a zatim tretirane razrijeđenom klorovodičnom kiselinom pri temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 30 minuta uz konstantno miješanje. Nakon odvajanja od kiseline, ljuske su oprane deioniziranom vodom. Filtrirane ljuske sušene su na vrućem zraku peći pri $110\text{ }^\circ\text{C}$, 24 sata te zatim kalcinirane na $600\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 sata kako bi se dobio bijeli pepeo silicijevog dioksida.[16]

Kalcijev oksid iz ljuski jajeta otopljen je u klorovodičnoj kiselini i dobivena je otopina kalcij klorida, a iskuhavanjem pepela rižinih ljuski u otopini natrijeve lužine dobivena je otopina natrijevog silikata. Uz kontinuirano miješanje novo dobivene otopine su povezane u homogenu gustu bijelu otopinu koja je puštena da odleži 3 dana na sobnoj temperaturi, zatim isprana 3 puta deioniziranom vodom kako bi se uklonili produkti natrijevog klorida. Tekućina se odvajala filtracijom i sušila pri $70\text{ }^\circ\text{C}$, 24 sata i na $120\text{ }^\circ\text{C}$ dodatnih 6 sati. Konačni osušeni uzorak je samljeven u fini prah i kalciniran na $600\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju 2 sata. Keramički peleti pripremljeni su dodatkom polivinil alkohola (PVA) te je također dodan kalciniranom prahu. Nastala mješavina kompaktirana je jednoosnim prešanjem na ručnoj hidrauličnoj preši tlakom od 200 MPa i uzorci 10 mm promjera s 2 mm debljine sinterirani su na $850\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 sata.[16]

Na temelju *In vitro* ispitivanja u simuliranoj tjelesnoj tekućini analizirala se mogućnost povezivanja uzorka s kostima. Sinterirani keramički peleti stavljeni su u simuliranu tjelesnu

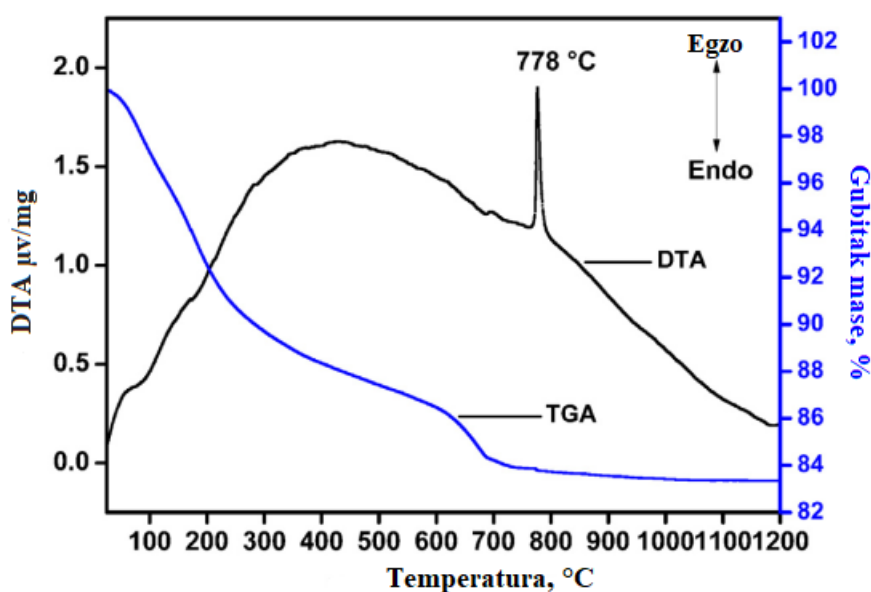
tekućinu pri 37 °C tijekom 3, 7, 14 i 21 dan. Nakon svakog perioda uzorci su se odvajali od tekućine i ispirali deioniziranom vodom nakon čega je slijedilo ispitivanje formiranog apatitnog sloja. Na istoj temperaturi ali u različito simuliranim fiziološkim otopinama ispitivana je *In vitro* degradacija sinteriranih keramičkih peleta nakon 1, 3, 7, 14 i 21 dana. Poslije ispiranja i sušenja kvantitativno se mjerio gubitak mase. Ispitana je se aktivnost keramičkih peleta i u tris (Tris-hidroksimetil-aminometan) puferskoj otopini.[16]

Na slici 5.1 prikazane su SEM snimke rasta hidroksiapatitnog sloja koji predstavlja bijele kuglaste nakupine na površini.[16]



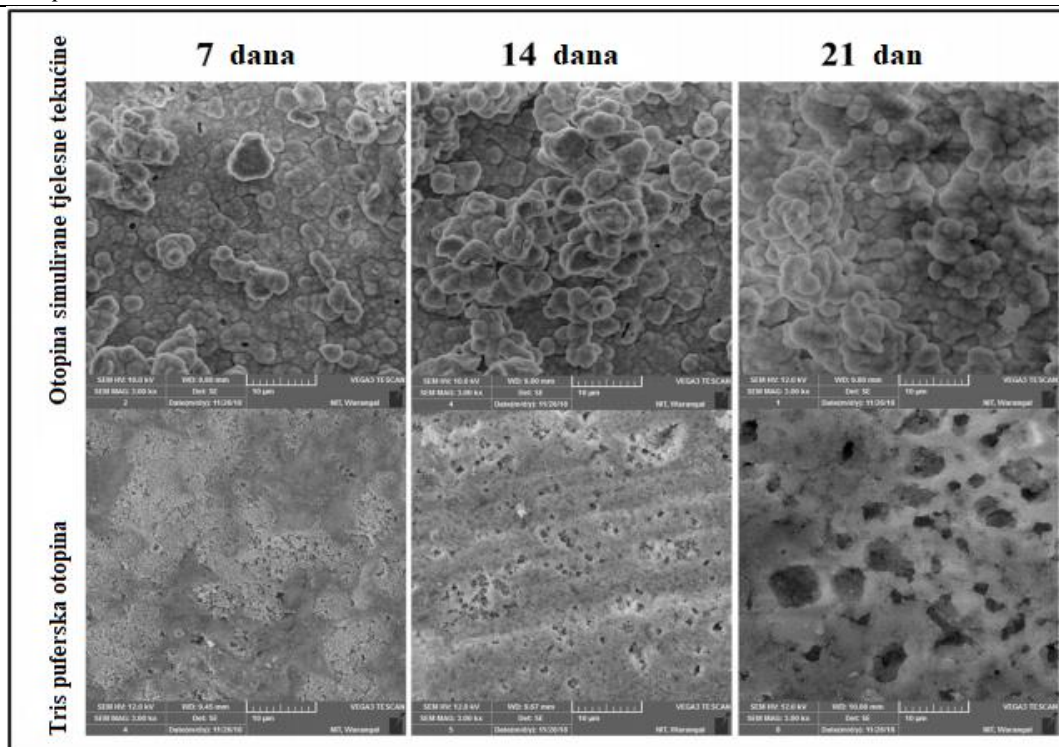
Slika 5.1 SEM snimka volastonita prije i nakon *In vitro* ispitivanja.[16]

TGA/DTA linije pripremljenih uzoraka nakon sušenja prikazane su na slici 5.2. Uočeni egzotermni vrh na 778 °C označuje nižu početnu temperaturu kristalizacije β -volastonita pripremljenog iz pepela rižinih ljuski i ljuski jajeta. Toplinskom razgradnjom gubitak mase odvijao se u više faza. U prvoj fazi od sobne temperature do 220 °C uočen je gubitak mase od 8,4% koji se povezuje s gubitkom zaostale vode. Tijekom druge faze, koja se odvijala od 220 °C do 600 °C, zabilježen je gubitak mase od 5,18% i u zadnjoj fazi od 600 °C do 750 °C je mali gubitak mase od 2,5%. Gubitak mase u drugoj i trećoj fazi povezan je s gubitkom ugljika na niskoj i na visokoj temperaturi.[16]



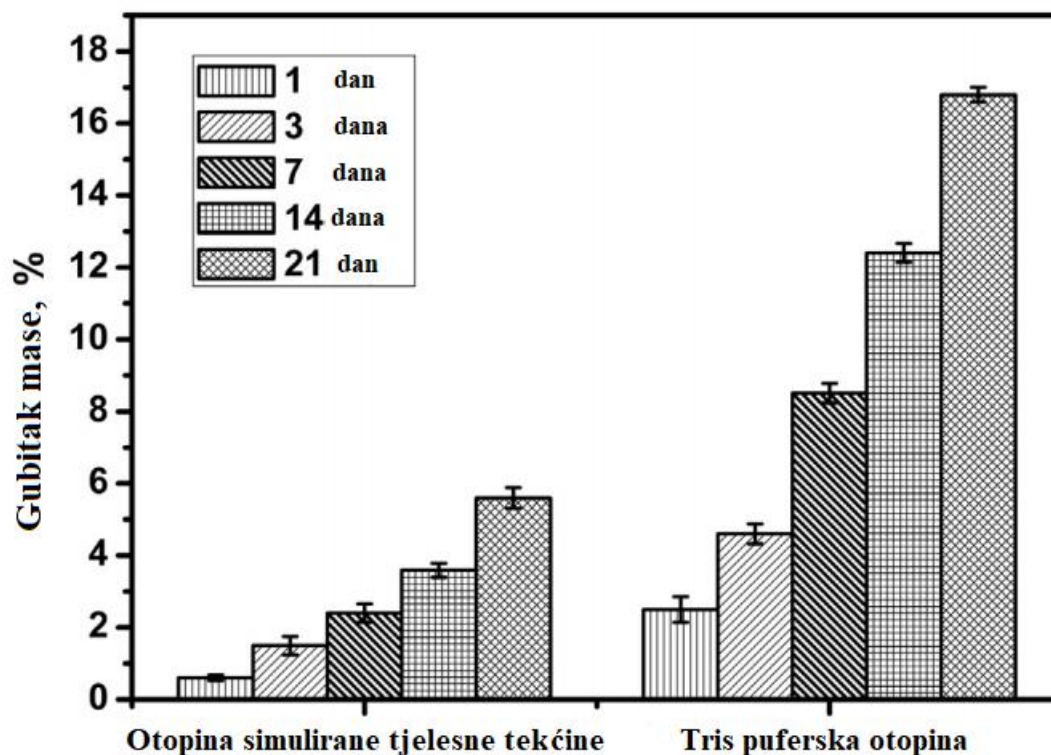
Slika 5.2 TG/DTA linije volastonita u uzorku nakon sušenja na 120 °C[16]

Rezultati promjene morfologije nakon razgradnje u simuliranoj tjelesnoj tekućini i u Tris puferskoj otopini prikazani su na slici 5.3. Povećavajući vrijeme izloženosti u simuliranoj tjelesnoj tekućini povećavala se precipitacija kuglastih hidroksiapatitnih čestica po cijeloj površini. Međutim, izlaganje u tris puferskoj otopini uzrokovalo je degradaciju volastonitne keramike pojavom šupljina koje su s vremenom se produljivale u unutrašnjost. [16]



Slika 5.3 SEM snimke volastonita nakon izlaganja u otopini simulirane tjelesne tekućine i tris puferskoj otopini.[16]

Stupanj razgradnje uzorka određena je računanjem gubitka mase kao funkcije vremena izlaganja ispitnim otopinama. Prilikom uranjanja keramičkih peleta u otopine najprije su čestice površine napadnute okolnom otopinom i dolazi do ispiranja površinskih iona što uzrokuje postupni gubitak mase te je veća stopa razgradnje u početnoj fazi. Stopa razgradnje je veća u tris puferskoj otopini jer u otopini simulirane tjelesne tekućine hidroksiapatit precipitira na površini i sprečava ispiranje iona. Prikaz stope razgradnje keramičkih peleta izloženih otopinama prikazan je na slici 5.4. Volastonit pripremljen na ovaj način pokazuje nižu stupanj razgradnje u simuliranoj tjelesnoj otopini u odnosu na izlaganje Tris otopini[16]



Slika 5.4 Gubitak mase volastonita kao funkcija vremena izlaganja u otopini simulirane tjelesne tekućine i tris puferske otopine[16]

Test bioaktivnosti korišten je za provjeru vrijednosti pH vrijednosti otopine simulirane tjelesne tekućine. Na početku se pH vrijednost značajno mijenjala i dostigla maksimum na 7,7. Promjene pH vrijednosti su povezane s nukleacijom i rastom hidroksiapatitnog sloja na površini. Ca^{2+} ioni se zamjenjuju s H^+ i H_3O^+ ionima iz otopine i stvara se sloj bogat silicijevim dioksidom.[16]

Test citokompatibilnosti koji je se provodi na temelju održivosti stanica potvrdio je da sintetiziran volastonit nije biološki toksičan stanicama i pogodan je za primjenu. Mikrotvrdoća mjerena je na pet različitih područja po Vickersu i provedeno je ispitivanje tlačne čvrstoće uzoraka. Uzorak je pokazao uobičajene karakteristike krhkog loma biokeramike.[16]

Istraživanja su potvrdila mogućnost primijene pepela rižinih ljuski i praha ljuski jajeta za dobivanje volastonitne keramike sol-gel tehnikom sa svim potrebnim karakteristikama za primjenu u medicini. Postignuta je β faza volastonita pri relativno niskoj temperaturi. *In vitro* testovi potvrdili su dobru biokompatibilnost i citokompatibilnost uzorka. Pripremljeni volastonit posjeduje odličnu tlačnu čvrstoću i mikrotvrdoću. Opisanim postupkom uspješno je recikliran prirodni otpad u biokeramiku visoke vrijednosti. [16]

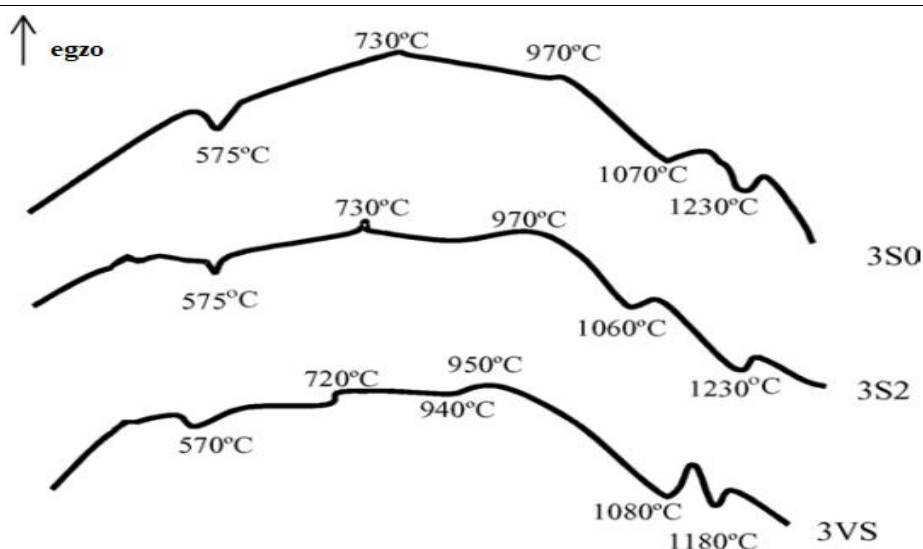
6. DODATAK ČVRSTOG OTPADA STAKLOKERAMICI

6.1. Dodavanje industrijskog otpada proizvodnji staklokeramike

Poveći iznosi i kontinuirano nastajanje industrijskog otpada potaknulo je njihovu primjenu u vitrifikaciji (postakljiivanju). Tragovi toksičnih elemenata se uništavaju, a teški metali uspješno očvršćuju u staklenoj matrici tijekom visokih temperatura vitrifikacije (postakljiivanja). Lebdeći pepeo, koji nastaje kao posljedica industrijskog izgaranja ugljena pri proizvodnji energije, svojim je kemijskim sastavom i morfologijom prikladan za zamjenu konvencionalnih materijala ali i koristan za primjenu u novim područjima alternativnih materijala. Uz dodatak lebdećeg pepela, pepela treseta i gline proizvedena je visokočvrsta staklokeramika.[17], [18]

Lebdeći pepeo nastao izgaranjem ugljena je sitnozrnati prah sastavljen od SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 i ostalih oksida ali ne sadrži prikladan omjer komponenata za direktnu sintezu staklokeramike već su potrebni dodatci. Lebdećem pepelu dodan je pepeo treseta kao dodatni izvor silicijevog dioksida i glina kao vezivo za poboljšavanje tlačne čvrstoće. Toplinskom obradom i usitnjavanjem gline proizveden je šamot koji je služio kao sredstvo za ojačanje. Dvije serije kompozitnih mješavina proizvedene su s masenim udjelom šamota 20% i 30% te su označene 3S2 i 3S3. Proizvedene su i mješavine s masenim udjelom šamota 10% i 20% s dodatkom od 10% recikliranog stakla označene s 3VS i 3VS2. Nakon sušenja, mješavine su usitnjene i dodana voda. Uzorci su oblikovani jednoosnim prešanjem s 50 MPa u cilindrične (promjera 20 mm i 4 mm visine) i pravokutne ispitne uzorke (25 mm × 5 mm × 5 mm). Uzorci su sinterirani sa sobne temperature do 1300 °C s brzinom ugrijavanja 8°C/min u trajanju od 60 minuta. [17, 18]

Na DTA krivuljama prikazanim na slici 6.1 mogu se u temperaturnom rasponu od 570 °C do 575 °C uočiti endotermni prijelaz α -kvarca u visokotemperaturni β -kvarc. Egzotermni vrh uočen na 720 °C -730 °C povezan je s istovremenom oksidacijom Fe^{2+} i formiranjem spinelne faze. Slijedeći egzotermni vrh koji se odvija na 930 °C – 970 °C posljedica je kristalizacije piroksena. Posljednji endotermni vrh događa se radi taljenja osnovne staklene matrice.[18]



Slika 6.1 DTA krivulje uzoraka staklokeramike, (3S0) neojačana matrica, (3S2) 20% šamota, (3SV) 10% šamota i 10% recikliranog stakla[18]

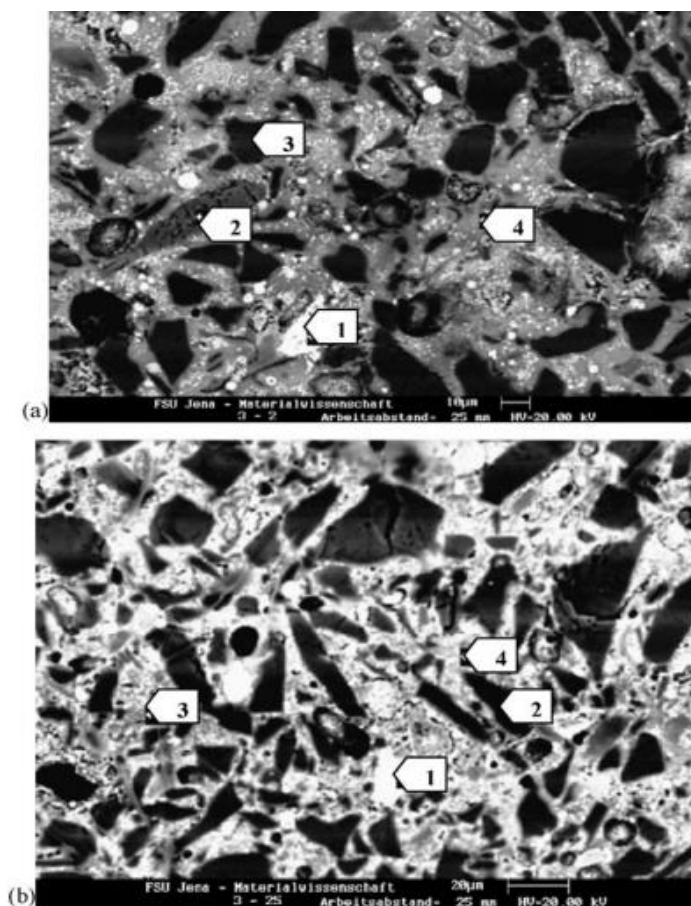
Uzorku staklokeramike bez dodatka (3S0) se zagrijavanjem najbrže mijenjaju linearne dimenzije dok se uzorku sa šamotom i dodatkom recikliranog stakla (3SV) najprije povećavaju linearne dimenzije zbog pjenjenja otpadnog stakla i gline a zatim smanjuju početkom sinteriranja. Proces sinteriranja odvijao se između kristalnih čestica u krutom stanju i viskoznim tečenjem mekih čestica stakla.[18]

Rezultati mjerenja gustoće sinteriranih uzoraka, upijene vode i savojne čvrstoće materijala prikazana su u tablici 6.1. Na temelju podataka iz tablice može se zaključiti da je povećanje gustoće ograničeno dodavanjem preko 20% šamota što je posljedica povezanosti krutih šamotnih čestica. Malo upijanje vode staklokeramičkih kompozita ukazuje na prikladnost za korištenje u svrhu građevinskog materijala otpornog zaleđivanju. Prema podacima savojne čvrstoće zaključuje se da se uzorcima poboljšavaju mehanička svojstva[18]

Tablica 6.1 Temperature sinteriranja, gustoća, upijanje vode i savojna čvrstoća uzoraka staklokeramike [18]

Uzorak	Temperatura sinteriranja, °C	gustoća sinteriranih uzoraka, g/cm ³	Relativna gustoća sinteriranih uzoraka, %	Upijanje vode, %	Savojna čvrstoća, MPa
3S0	1055	2,76	92	0,1	57
3S2	1070	2,62	96	0,5	72
3S3	1080	2,64	96	0,1	66
3VS	1040	2,56	87	0,1	63
3VS2	1040	2,59	92	0,4	67

SEM snimke mikrostrukture prikazane na slici 6.2 pokazuju uobičajenu kristalnu strukturu s dobro oblikovanim kristalima u staklenoj matrici i pokojom zaostalom porom. Faze koje nastaju utječu na kemijsku otpornost gotovog proizvoda.[18]



Slika 6.2 Mikrostruktura uzorka (a) 3S0 staklokeramička matrica s fazama (1) magnetit, (2) anorit, (3) kvarc, (4) staklena matrica i (b) 3S2 kompozit s 20% šamota s fazama (1) magnetit s željezom, (2) kvarc, (3) augelit, (4) anorit. [18]

Korištenjem industrijskog otpada, lebdećeg pepela, pepela treseta i gline, dobivena je staklokeramika visoke čvrstoće. Toplinskom obradom gline proizveo se šamot koji je služio za ojačanje uzoraka. Proizvodni troškovi su znatno smanjeni korištenjem otpadnog materijala u kompozitima sa staklokeramičkom matricom.[18]

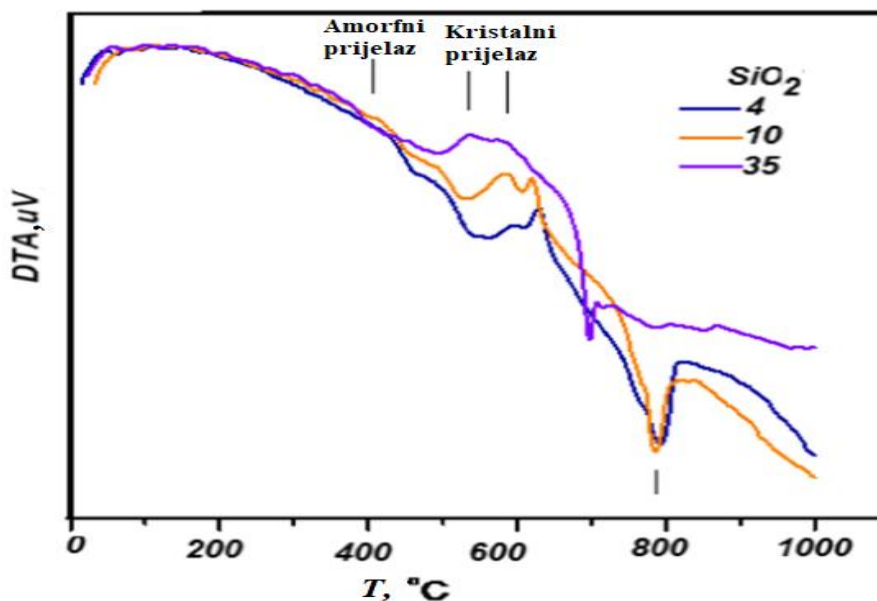
7. DODATAK ČVRSTOG OTPADA STAKLU

7.1. Dodavanje otpada šećerne trske u proizvodnji stakla

Bagasa je prirodni materijal koji zaostaje nakon istiskivanja soka šećerne trske. Sve veće potrebe za obradom šećerne trske rezultiraju povećanjem otpadnog materijala. Analiza strukture bagasa pokazala je da je materijal bogat silicijevim dioksidom te time prikladan dodatak proizvodnji stakla. [19]

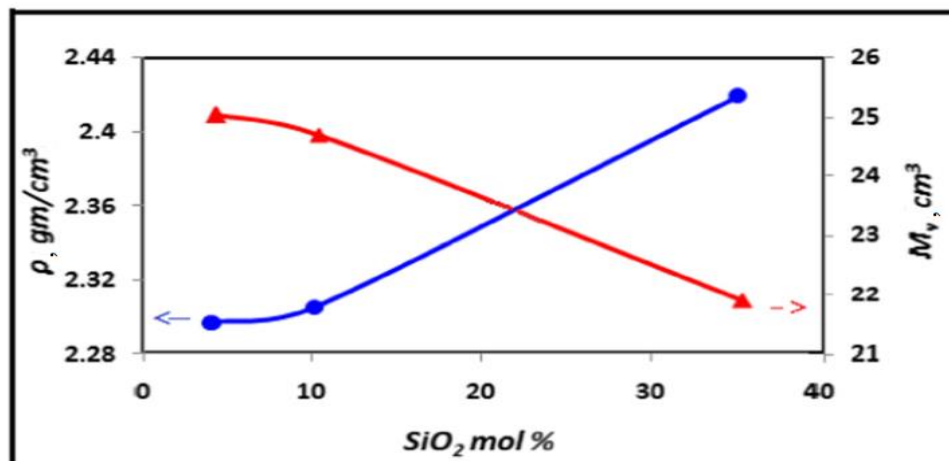
Bagasu šećerne trske je bilo potrebno najprije ukloniti vodu i moguće štetne plinove na temperaturi od 900 °C s trajanjem toplinske obrade od 7 sati kako bi se dobio potrebnii prah. Dobiveni prah pomiješan je u različitim masenim udjelima od 4%, 10% i 35% s H_3BO_3 i Li_2O te je na temperaturi od 1000 °C pri čemu je nastalo homogeno staklo te su oblikovani uzorci okruglog oblika, debljine otprilike 2 mm.[19]

Stakla imaju široki amorfni prijelaz. Dva egzotermna vrha mogu se pridodati kristalizaciji različitih faza u staklenoj matrici. Oblik egzotermnog vrha povezan je s kristalizacijskim mehanizmom. Ovisno o tipu vrha, široki ili oštri vrh govori o površinskoj ili dubinskoj kristalizaciji. Kako je vidljivo na slici 7.1 amorfni prijelaz postaje širi povećanjem udjela silicijevog dioksida. Vrijednosti amornog prijelaza se smanjuju povećanjem udjela SiO_2 jer se kohezivne sile unutar stakla smanjuju i time se smanjuje kompaktnost cijele staklene matrice. Kako bi struktura stakla postala otvorenija potrebna je niska unutarnja energija za pokretanje lanaca veza čime se smanjuju vrijednosti amornog prijelaza.[19]



Slika 7.1 Diferencijalna toplinska analiza uzoraka stakla uz dodatak 4%, 10% i 35% s H_3BO_3 . [19]

Gustoća je koristan fizikalni parametar kojim dobivamo informacije o stupnju složenosti strukture, modifikaciji geometrijske konfiguracije staklene mreže, promjeni koordinacije i varijaciji dimenzija. Na slici 7.2 vidljivo je da se povećanjem SiO_2 udjela u staklenoj matrici povećavaju vrijednosti gustoće te staklena struktura postaje više kompaktna. Kvantitativna analiza molarnog volumena računata je s mjerama gustoće i povećanjem SiO_2 udjela.[19]



Slika 7.2 Gustoća i molarni volumen prikazani kao funkcija SiO_2 koncentracije.[19]

Istraživanja su pokazala da se jeftini prirodni materijal, bagasa šećerne trske, biomasa koja je većinom korištena u proizvodnji etanola kao biogoriva može primijeniti kao dodatak u proizvodnji stakla. Otpadni materijal može se koristiti za pripremu silicijevog dioksida visoke čistoće, preko 95%. Dobiveni uzorci pokazala su zadovoljavajuća toplinska i mehanička svojstva s kompaktnom strukturom matrice.[19]

8. ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih istraživanja potvrđuju mogućnost implementiranja različitih vrsta čvrstog otpada u strukturu keramike, stakla i staklokeramike. Prije dodavanja, čvrsti otpad prolazi kroz odgovarajuću toplinsku obradu u kojem mu se volumen značajno smanjuje gubitkom plinova i zaostale vode. Plinovi se oslobađaju tijekom toplinske razgradnje otpada te nakon toplinske obrade slijedi usitnjavanje čestica na potrebnu veličinu i dodavanja određenog masenog udjela matrici, ovisno o traženim svojstvima gotovog proizvoda.

Dodavanjem ljuski sjemenog zrna suncokreta aluminijskom oksidu postiže se keramička struktura s prikladnim širokim rasponom poroznosti. Moguće je dobivanje keramičkih materijala dodavanjem većih količina otpada bez degradacije mehaničkih svojstava. Dodatkom toplinski obrađenih rižinih ljuski u struji plina dušika formiraju se u relativno kratkom vremenu tri različita vlaknasta produkta silicijevog nitrida visoke čvrstoće i dobre istežljivosti.

Porozna silikatna keramika može se dobiti uz dodatak otpadnog taloga kave glini te su dobiveni uzorci silikatne keramike s poboljšanim izolacijskim svojstvima i dobre obradivosti.

Korištenjem lebdećeg pepela kao prirodnog izvora silicijevog dioksida uspješno su sinterirane mulitne keramičke membrane i proizvedena je staklokeramika visoke čvrstoće.

Za dobivanje volastonita mogu se koristiti prirodni izvor silicijevog dioksida i kalcijevog oksida iz pepela rižinih ljuski i ljuski jajeta.

Bagasa šećerne trske može se koristiti kao dodatak pri proizvodnji stakla pri čemu je postignuta homogena struktura zadovoljavajućih mehaničkih svojstava.

LITERATURA

- [1] T. Filetin and I. Kramer, "Prijevod: Tomislav Filetin i Ivan Kramer: Tehnička keramika, Priručnik za primjenu," *Polim. časopis za Plast. i gumu*, 2005.
- [2] S. S. Hossain and P. K. Roy, "Sustainable ceramics derived from solid wastes: a review," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–26, 2020, doi: 10.1080/21870764.2020.1815348.
- [3] M. M. Subedi, "Ceramics and its Importance," *Himal. Phys.*, vol. 4, pp. 80–82, 2013, doi: 10.3126/hj.v4i0.9433.
- [4] M. Roy, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, "Ceramics in Bone Grafts and Coated Implants," in *Materials and Devices for Bone Disorders*, 2017.
- [5] D. Agrawal, "Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 3, pp. 129–144, 2006, doi: 10.1080/0371750X.2006.11012292.
- [6] R. V. Silva, J. de Brito, C. Q. Lye, and R. K. Dhir, "The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review," *Journal of Cleaner Production*. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.185.
- [7] A. Rincón, M. Marangoni, S. Cetin, and E. Bernardo, "Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 7, pp. 1946–1961, 2016, doi: 10.1002/jctb.4982.
- [8] D. A. C. Manning and D. A. C. Manning, "Raw materials for the glass industry," *Introd. to Ind. Miner.*, pp. 120–140, 1995, doi: 10.1007/978-94-011-1242-0_6.
- [9] R. D. Rawlings, J. P. Wu, and A. R. Boccaccini, "Glass-ceramics: Their production from wastes-A Review," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 733–761, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6554-3.
- [10] S. Library *et al.*, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials*, vol. 467, no. 9. 2011.
- [11] J. Alzukaimi and R. Jabra, "Preparation and characterization of porous alumina ceramics using sunflower seed shells as fugitive material," *Ceramica*, vol. 66, no. 378, pp. 208–220, 2020, doi: 10.1590/0366-69132020663782859.
- [12] M. S. Ali, M. A. A. Hanim, S. M. Tahir, C. N. A. Jaafar, N. Mazlan, and K. Amin Matori, "The Effect of Commercial Rice Husk Ash Additives on the Porosity, Mechanical Properties, and Microstructure of Alumina Ceramics," *Adv. Mater. Sci.*

- Eng.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/2586026.
- [13] V. Pavarajarn, R. Precharyutasin, and P. Praserttham, "Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 4, pp. 973–979, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03530.x.
- [14] B. Sena Da Fonseca, A. Vilão, C. Galhano, and J. A. R. Simão, "Reusing coffee waste in manufacture of ceramics for construction," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 113, no. 3, 2014, doi: 10.1179/1743676113Y.0000000131.
- [15] J. Cao, X. Dong, L. Li, Y. Dong, and S. Hampshire, "Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 13, pp. 3181–3194, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.011.
- [16] S. Palakurthy, V. G. R. K., R. K. Samudrala, and A. A. P., "In vitro bioactivity and degradation behaviour of β -wollastonite derived from natural waste," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 98, no. December 2018, pp. 109–117, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.12.101.
- [17] S. Wang, C. Zhang, and J. Chen, "Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 1208–1212, 2014, doi: 10.1016/j.jmst.2014.10.005.
- [18] I. Rozenstrauha, D. Bajare, R. Cimdins, L. Berzina, J. Bossert, and A. R. Boccaccini, "The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 2, pp. 115–119, 2006, doi: 10.1016/j.ceramint.2005.01.006.
- [19] I. Kashif and A. Ratep, "Preparation and Characterization of Oxide Glass from Sugar Cane Waste," *Silicon*, vol. 10, no. 6, pp. 2677–2683, 2018, doi: 10.1007/s12633-018-9805-4.

I.