



استخراج نانو سیلیس از پوسته برنج و بررسی اثرات افزایش آن بر روی خواص سیمان

جواد میرزایی

دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران

پروین اسکندری

استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، زنجان، ایران.

چکیده

بهبود و بازدهی بالای مواد اولیه ساخت و سازه‌های مبتنی بر سیمان و حفظ منابع طبیعی چالشی همیشگی برای جامعه امروزی بوده است. به همین منظور استفاده از فناوری نانو در سال‌های اخیر مورد توجه گسترده قرار گرفته است. هدف این پژوهش، مطالعه اثرات افزایش نانوسیلیس به سیمان بر روی برخی خواص سیمان می‌باشد. بازیافت نانوسیلیس از یک پسماند کشاورزی در جهت حفظ محیط زیست، حفظ منابع غیر قابل تجدید پذیر سیلیس، ایجاد ارزش افزوده پسماند می‌باشد. به همین منظور ابتدا استخراج نانوسیلیس از پوسته برنج انجام شد. پوسته برنج یک پسماند کشاورزی بوده و سالیانه میلیون‌ها تن از این پسماند در جهان و ایران تولید و سوزانده می‌شود. استخراج نانوسیلیس از این پسماند و استفاده از آن در بهبود کیفیت سیمان روش موثری برای تبدیل پسماندها به مواد با ارزش افزوده می‌باشد. به منظور استخراج نانوسیلیس، در ابتدا پوسته برنج طی مراحل شستشو داده شده و پس از حذف ناخالصی‌های فلزی و معدنی، در کوره سوزانده شد. از خاکستر پوسته برنج، نانوسیلیس سفید رنگی استخراج و ساختار آن از طریق آنالیز X-Ray تایید گردید. در ادامه نانوذرات سیلیس به ملات و خمیر سیمانی افزوده شد و بر روی خواص سیمان مانند مقاومت فشاری و مقاومت خمشی، زمان گیرش، ماتریس و چگالی سیمان اثرات مثبتی داشت که همگی به دلیل اندازه ذرات، سطح ویژه بالای نانوذرات و فعالیت پوزولانی نانوسیلیس می‌باشد.

واژگان کلیدی: پوسته برنج، نانوسیلیس، سیمان، مقاومت فشاری و خمشی

مقدمه

استفاده از نانومواد یک موضوع جدید در صنعت سیمان برای تولید بتن با عملکرد بالا است. در این راستا از الیاف شیشه، پلی وینیل الکل و الیاف آلی مانند سلولز نیز به عنوان جایگزین آرمست در محصولات مبتنی برسیمان استفاده شده است (Salami et al. 2024). در حال حاضر، سایر راه حل‌های مهندسی به دنبال دستیابی به افزودنی یا کامپوزیت‌های انعطاف‌پذیرتر و با دوام‌تر هستند. تلاش‌ها برای استفاده از نانومواد مانند Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 ، Al_2O_3 ، SiO_2 و نانولوله‌های کربنی صورت گرفته است (Rojas et al. 2020).



نانوسیلیس یک واژه عام بوده و به انواع نانوسیلیس‌ها شامل سل‌های نانوسیلیس، نانوسیلیس‌های پایروژنیک، نانوسیلیس‌های رسوبی، ژل‌های نانوسیلیس، نانوسیلیس‌های پوسته‌ای و نانوسیلیس‌های متخلخل (سایز حفرات نانومتری) با سطوح ویژه از ۵۰ تا ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم نسبت داده می‌شود. نانوسیلیس‌های تولید شده دارای خلوص و شکل متفاوتی هستند. ذرات نانوسیلیس آمورف در اندازه‌های میکرو و نانو عملکرد خوب در ارتقا خواص مواد پایه سیمانی دارد که ناشی از دو مکانیزم اصلی است:

۱- این مواد به دلیل دارا بودن سطوح ویژه و خلوص بسیار بالا در مقایسه با پوزولان‌های دیگر واکنش پوزولانی سریع‌تری از خودشان نشان می‌دهند. به عبارت دیگر با کاهش یافتن اندازه ذرات نسبت سطح موثر به حجم ذرات افزایش می‌یابد و به این ترتیب واکنش‌پذیری مواد در ابعاد نانو در مقیاس با مواد در ابعاد بزرگتر افزایش می‌یابد از این رو انتظار می‌رود استفاده از نانوذرات تاثیرات قابل توجهی در خواص بتن داشته باشند.

۲- بهبود ریزساختار خمیر سیمان از طریق ایجاد مراکز هسته‌زایی برای فرآورده‌های واکنش هیدراسیون که ناشی از ابعاد نانومتری این مواد است. مقالات متعدد درباره اثر نانوذرات بر خواص ملات‌های سیمانی و بتن به چاپ رسیده‌است. بررسی گزارش‌ها نشان می‌دهد که نتایج بدست آمده از تاثیر نانوسیلیس دارای تناقض و واگرایی‌هایی است. این مهم می‌تواند به دلیل تفاوت در حالت و روش تولید، نسبت مولاریته واکنش دهنده‌ها، پیش ماده‌های سیلیسی مورد استفاده قرار گرفته، شکل، نوع، سایز، مورفولوژی کلوخه‌های تشکیل شده، مدت زمان واکنش واکنش دهنده‌ها و درجه پخش نانومواد در ماتریس سیمان باشد (Pikłowska et al. 2021). امروزه بخش عمده‌ای از سیلیس از معادن شن و ماسه تولید می‌شود و بنابراین می‌توان از ضایعات بخش کشاورزی به جای استفاده بی رویه از معادن استفاده نمود (Shani et al. 2024). برنج اساساً به عنوان منبع تولید غذای انسان استفاده می‌شود. پس از جمع آوری محصول برنج کاه آن آتش زده می‌شود که به دلیل افزایش عناصر غذایی خاک برای سال آینده کشت و همچنین حذف ضرورت نگهداری کاه می‌باشد. اما در کشورهای توسعه یافته، مفهوم مواد زائد دیگر مانند گذشته معتبر نیست و مواد زائد به عنوان منابعی برای تولید محصولات جدید و افزایش ارزش افزوده مورد مطالعات و بهره برداری قرار گرفته‌است. کاه پوسته برنج سرشار از سیلیس است، محتوای سیلیس جمع آوری شده در کاه برنج بسیار بیشتر از سایر گیاهان است (Khorsand et al, 2012). مقدار زیادی پوسته برنج در حدود ۱۵۰ میلیون تن در سال، به عنوان یک محصول جانبی در سراسر جهان تولید می‌شود. بسته به شرایط تولید و کشت برنج، هرتن پوسته برنج می‌تواند ۱۰۰ تا ۲۰۰ کیلو خاکستر تولید کند، بنابراین باید برای این ضایعات کشاورزی روشی مناسب برای استفاده یا دفع زباله در نظر گرفته شود. علاوه بر این، استفاده از آن به عنوان علوفه به دلیل محتوای بالای SiO_2 آن و فساد پذیری فوری در صورت خشک نشدن، زیان آور خواهد بود. در این راستا، این ضایعات کشاورزی می‌تواند یک منبع جایگزین عالی برای روش‌های رایج تولید سیلیس برای حل مشکل دفن برنج در مزارع باشد.

خاکستر پوسته برنج یک ماده خام اقتصادی مقرون به صرفه است که برای تولید محصولات مبتنی برسیلیس استفاده می‌شود زیرا حاوی مقدار قابل توجهی سیلیس آمورف است. هدف تحقیق کنونی ایجاد یک فرآیند سبز برای تولید نانوپودرهای سیلیس از خاکستر پوسته برنج به عنوان منبعی ارزان و غنی از سیلیس و سازگار با محیط زیست می‌باشد (Maagi et al, 2020).

روش تحقیق

کلیات مواد، دستگاه‌ها و روش‌های مورد استفاده:

پوسته برنج خام مورد استفاده از مزارع روستاهای استان گیلان بنام پاشاکی تهیه و بلافاصله بعد از خرید جهت جلوگیری از فاسد شدن خشک گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده هیدروکلریک اسید غلیظ، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، آمونیوم هیدروکسید محصول شرکت مرک آلمان بودند. دستگاه‌های مورد استفاده عبارت بودند از: آون محصول شرکت ممرت آلمان، کوره الکتریکی ۱۴۰۰ درجه محصول شرکت نابرتنر کشور آلمان، دستگاه مقاومت سنجی و سوزن و یکات محصول شرکت تونی تکنیک آلمان.

روش تجربی آزمایش:



روش استفاده شده در آزمایش استخراج نانو سیلیس از شلتوک برنج برگرفته از کار انجام شده توسط گوگوی و همکارانش بود (Gogoi et al, 2015) که به ترتیب زیر انجام شد.

(۱) در ابتدا ۱۰۰ گرم شلتوک برنج جهت از بین رفتن گرد و غبار و آلودگی‌ها با آب مقطر شسته شده و آبکشی گردید و سپس در آون با ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت جهت خشک شدن قرار داده شد. وزن باقی‌مانده پس از خشک شدن ۱۵ درصد کم شده بود.

(۲) ۸۵ گرم شلتوک خشک شده داخل یک بالن ته‌گرد ریخته شد و محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد تا شلتوک داخل بالن غوطه‌ور شود و سپس بالن روی گرم کن الکتریکی با همزن مغناطیسی تحت دمای ۸۰ تا ۱۱۰ درجه به مدت ۱۰۰ تا ۱۲۰ دقیقه در حالت رفلاکس قرار داده شد. سپس، شلتوک فیلتر شد و با آب مقطر گرم چندین مرحله شسته شد تا اسید شلتوک از بین رفته و pH در محدوده ۷ الی ۸ قرار گیرد. در ادامه شلتوک جهت خشک شدن به مدت ۲۰ ساعت در آون ۱۱۰ درجه قرار داده شد.

(۳) جرم شلتوک خشک شده ۴۵ گرم بود که برای مرحله بعدی در یک ظرف استیل ریخته و داخل کوره آزمایشگاهی نابترم تحت دمای ۷۰۰ درجه با شیب بالا رفتن ۲۰ درجه (ریمپ) به مدت ۱۵۰ دقیقه قرار داده شد تا شلتوک بسوزد و تبدیل به خاکستر شود. خاکستر سفید رنگ به دست آمده از کوره ۱۰/۵ گرم بود.

(۴) مقدار ۱۰ گرم از خاکستر در یک بشر همراه با ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۲/۵ مولار سدیم‌هیدروکسید ریخته و همزده شد و سپس به مدت ۳ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه قرار گرفت. محلول از آون خارج و با بالن خلا و کاغذ صافی فیلتر شد و با مقدار کمی (۲۰ میلی لیتر) آب مقطر جوشیده، شسته شد.

(۵) به محصول بدست آمده، سولفوریک اسید (H_2SO_4) ۱۰ مولار قطره قطره اضافه شد تا pH به ۲ برسد. در ادامه آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) با خلوص ۲۵٪ به محصول به صورت قطره قطره افزوده شد تا pH عدد ۸ را نشان دهد. محصول در آون قرار داده شد تا خشک شده و پودر سفید سیلیس به دست آید.

(۶) مرحله بعدی و آخر انجام شده سنتز نانوسیلیس از سیلیس به دست آمده از شلتوک برنج در مرحله قبلی می‌باشد. در ابتدا پودر بدست آمده با ۶ مولار HCl در بالن ریخته و طبق شرایط مرحله دوم تحت همزدن و رفلاکس به مدت ۴ ساعت قرار گرفت و پس از آن فیلتر شده و آب مقطر گرم شسته شد تا اسید آن کاملاً از بین برود. مقدار ۳۰ میلی لیتر $NaOH$ به سیلیس فیلتر شده اضافه و یک ساعت همزده شد و پس از آن سولفوریک اسید ۱۰ مولار به محلول به صورت قطره قطره اضافه گردید تا pH محلول به ۸ رسید که در این زمان محلول با بالن خلا و کاغذ صافی فیلتر و با آب مقطر گرم شسته شد و به مدت ۲ روز در آون ۱۱۰ درجه قرار داده شد و محصول نانوسیلیس سفید رنگ بدست آمد (شکل ۱).



شکل ۱: مراحل انجام استخراج نانوسیلیس از پوسته برنج

روش اندازه‌گیری مقاومت سیمان:



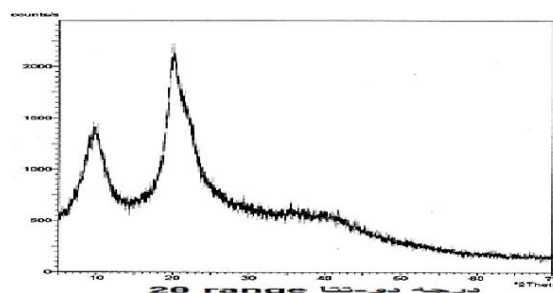
برای آزمایش مقاومت مخلوطی شامل ۴۵۰ گرم سیمان، ۲۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱۳۵۰ گرم ماسه استاندارد تهیه شد. افزودن نانوسیلیس ها با در درصد وزنی مدنظر انجام شد. جهت توزیع یکنواخت، باید نانوسیلیس ابتدا با آب مصرفی در یک ظرف ریخته و با همزن مغناطیسی به خوبی مخلوط شوند. سپس با توجه به نمونه ها سیمان وزن شده و در کاسه استیل مخلوط کن ریخته شده و آب مصرفی مخلوط نانوسیلیس افزوده می شود. در زمان هم زدن سیمان و آب در دستگاه مخلوط کن، ماسه استاندارد آلمانی به مرور وارد مخلوط می گردد. پس از عمل آوری ملات، طی دو مرحله ملات در قالب های استاندارد (ASTM C349) قالب دارای سه مکعب هم شکل به ابعاد ۴*۴*۱۶ سانتی متر) ریخته می شود، ابتدا نصف قالب ها پر شده و قالب وارد دستگاه تراکم می شود. دستگاه به صورت ضربه زن عمل می کند و در واقع قالب از ارتفاع حدود ۱۵ میلی متر سقوط می کند و باید این ضربه زنی ۶۰ بار در مجموع تکرار شود تا تراکم مناسب و خارج کردن حباب های ریز از ملات انجام گیرد. قالب پس از طی ضربه زنی اولیه خارج و نصف دوم قالب با ملات پر شده و مجددا وارد دستگاه ضربه زنی می شود و پس از اتمام ضربه زنی، قالب خارج و در محیطی با رطوبت بالا (۸۰ درصد) و دمای ۱۹ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می شود. سپس نمونه ها از قالب خارج شده و در ظرف آب با دمای ثابت (۱۹ تا ۲۱ درجه سانتیگراد) تا رسیدن به زمان آزمایش قرار گرفت. سپس هر کدام از نمونه ها بر حسب زمان ۲، ۷ و ۲۸ روزه از ظرف آب خارج و تحت دستگاه مقاومت سنجی مقاومت خمشی و مقاومت فشاری اندازه گیری گردید.

روش اندازه گیری گیرش سیمان:

برای اندازه گیری گیرش سیمان از دستگاهی بنام سوزن ویکات استفاده می شود و همچنین در این آزمایش از ماسه استفاده نشده و فقط مخلوط آب و سیمان به شکل خمیر وارد قالب استوانه ای می شوند. برای گیرش سه نمونه آماده شد که نمونه اول فقط از ترکیب سیمان ۶۵۰ گرم و آب به مقدار ۱۹۵/۵ گرم بود و نمونه شاهد نام گذاری شد، نمونه دوم که دارای ۰/۵ گرم نانوسیلیس و نمونه سوم دارای ۱ گرم نانوسیلیس بود. ابتدا نانوسیلیس ها در آب وارد و هم زده شد تا توزیع مناسب نانوذرات انجام گیرد و در ادامه مخلوط سیمان و آب در کاسه مخلوط کن ریخته شد و اختلاط انجام گردید و خمیر پس از چند مرتبه فشرده سازی با دست و کوبیدن به سطح، به قالب مخصوص دستگاه ویکات مدل تونی تکنیک ریخته شد و نمونه در جای با رطوبت بالا و دمای ثابت ۱۹ درجه منتقل گردید تا در زمان های معین کار سوزن زنی انجام شود.

یافته ها

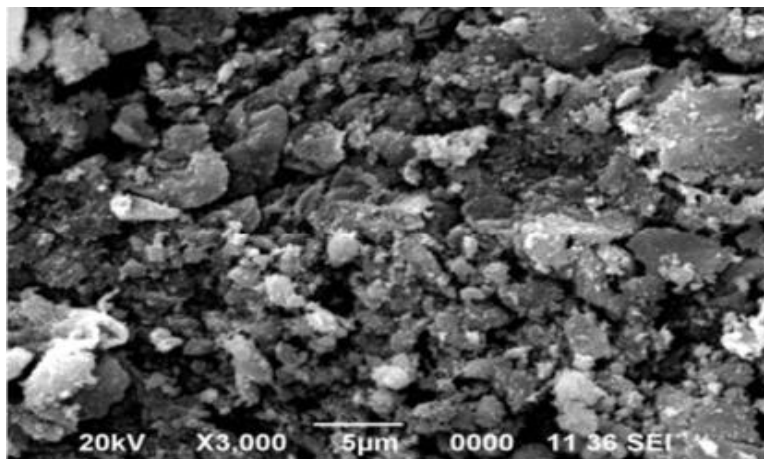
پس از بررسی روش های متعدد استخراج نانوسیلیس از پوسته برنج، بر اساس روش ارائه شده توسط گوگوی و همکاران (Gogoi et al, 2015)، استخراج انجام گردید. الگوی XRD نانوسیلیس استخراج شده از پوسته برنج در شکل ۲ آورده شده است. بر اساس نمودار XRD نمونه نانوسیلیس بدست آمده آمورف بوده که در شکل با یک پیک پراش پهن در حدود ۲۰ تا ۳۰ درجه دو-تتا نشان داده شده است. این نمودار با نتایج XRD مطالعات دیگر مقایسه و نتیجه موافق با نتایج سایر مطالعات بوده است (Singh et al, 2015).



شکل ۲: آنالیز XRD نانوسیلیس استخراج شده از پوسته برنج



تصویر SEM نانوسیلیس استخراج شده از پوسته برنج است که نشان می‌دهد ابعاد سیلیس استخراج شده به طور میانگین ۱ تا ۲ میکرون بوده و به صورت همگن می‌باشند.



شکل ۳: تصویر SEM نانوسیلیس استخراج شده از پوسته برنج

در ادامه نانوسیلیس استخراج شده به سیمان افزوده شده تا اثرات افزایش آن بر روی برخی خواص سیمان از جمله مقاومت فشاری، مقاومت خمشی، گیرش و چگالی بتن بررسی شود. سیمان شاهد یا همان سیمانی که در آزمایشات بکار گرفته شده، سیمان تیپ ۵ محصول کارخانه سیمان کردستان و دارای تجزیه و تحلیل شیمیایی طبق جدول ۱ بود:

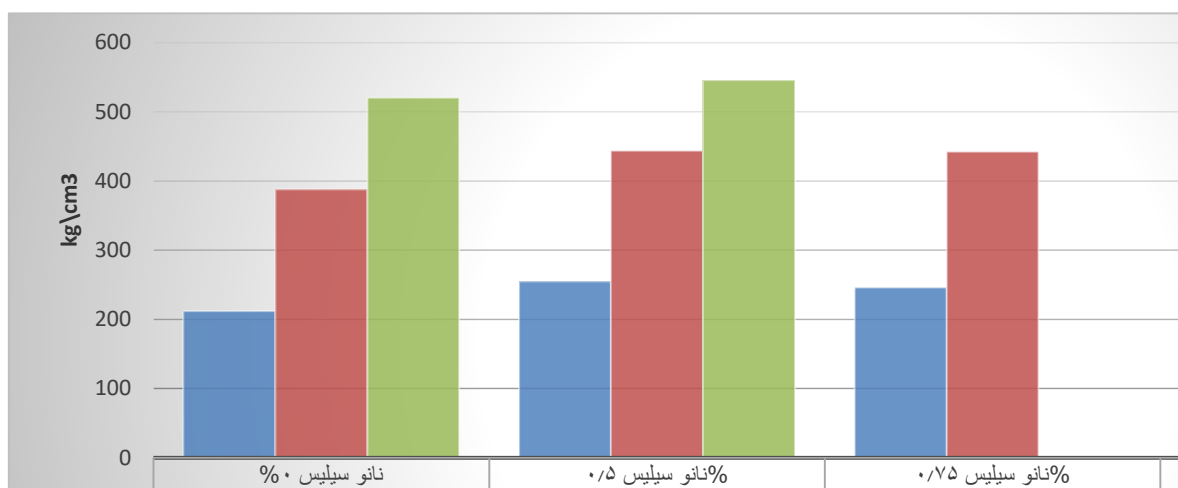
جدول ۱: آنالیز شیمیایی سیمان مصرفی

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
۶۳/۴۳	۲۱/۸۰	۴/۹۸	۴/۴۸	۰/۲۴	۲/۰۳	۴۹/۴۸	۲۵/۲	۳/۴۵	۱۵/۱۵

از خصوصیات فیزیکی سیمان مصرفی، دارای بلین یا نرمی ۳۴۰۰ cm²/gr و الک سیمان ۵ یعنی ۵ درصد از دانه‌های سیمان دارای ابعاد بزرگتر از ۹۰ میکرون یا به عبارتی دارای الک ۹۰ میکرون ۵ بود که این اعداد برای سیمان بسیار ایده‌آل می‌باشد. برای آزمایش مقاومت ملات شامل مقدار ۴۵۰ گرم سیمان، ۲۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱۳۵۰ گرم ماسه استاندارد مورد نیاز می‌باشد. ابتدا جهت افزودن نانوسیلیس‌ها به نمونه‌ها، نانوسیلیس در سه درصد وزنی مختلف به مقدار ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد وزن سیمان به نمونه‌ها وارد شد. البته جهت توزیع یکنواخت، نانوسیلیس ابتدا با آب مصرفی در یک ظرف ریخته و با همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه به خوبی مخلوط شدند. سپس با توجه به نمونه‌ها سیمان وزن شده و در کاسه استیل مخلوط کن ریخته شد و آب مصرفی مخلوط نانوسیلیس افزوده شد و کاسه به دستگاه مخلوط کن مکانیکی تونی تکنیک بسته شد تا در زمان اختلاط، ماسه استاندارد آلمانی به مرور وارد مخلوط گردد. پس از عمل آوری ملات، طی دو مرحله ملات در قالب‌های استاندارد ASTM C349 (قالب دارای سه مکعب هم شکل به ابعاد ۱۶*۴*۴ سانتی‌متر) ریخته شد. ابتدا نصف قالب‌ها پر شده و قالب وارد دستگاه تراکم شد. این دستگاه به صورت ضربه‌زن عمل می‌کند و در واقع قالب از ارتفاع حدود ۱۵ میلی متر سقوط می‌کند و باید این ضربه زنی ۶۰ بار در مجموع تکرار شود تا تراکم مناسب و خارج کردن حباب‌های ریز از ملات انجام گیرد. قالب پس از طی ضربه‌زنی اولیه، خارج و نصف دوم قالب با ملات پر شده و مجدداً وارد دستگاه ضربه‌زنی شد و پس از اتمام ضربه‌زنی، قالب در محیطی با رطوبت بالا (۸۰ درصد) و دمای ۱۹ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار



داده می شود. پس از یک روز نمونه ها را از قالب خارج کرده و در ظرف آب با دمای ثابت (۱۹ تا ۲۱ درجه سانتیگراد) تا رسیدن به زمان آزمایش قرار می دهیم و سپس هر کدام از نمونه ها بر حسب زمان ۲، ۷ و ۲۸ روزه از ظرف آب خارج و تحت دستگاه مقاومت سنجی تونی تکنیک مقاومت خمشی و مقاومت فشاری اندازه گیری می شود. که مطابق نمودار ۱ نتایج بدست آمد:

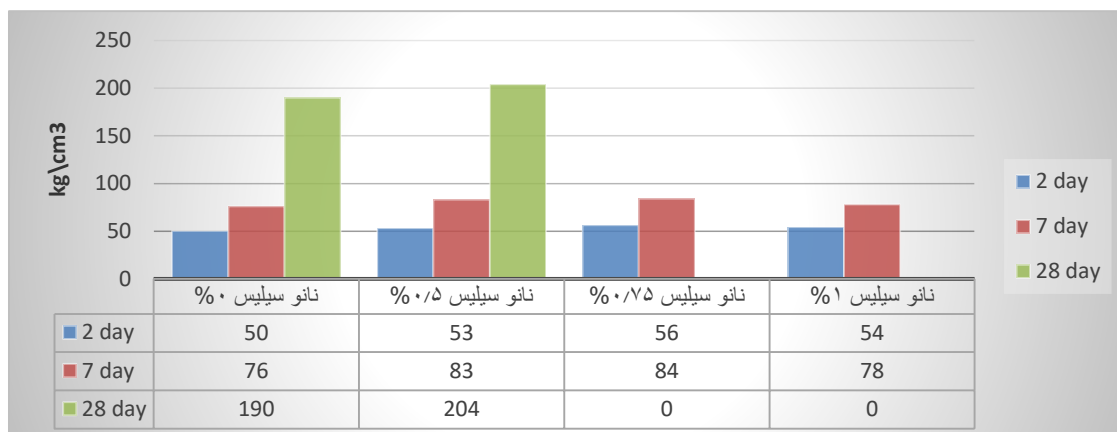


نمودار ۱: نمودار مقاومت فشاری تجربی

همانطور که مشاهده می شود افزایش مقاومت فشاری در سنین مختلف با افزودن نانوسیلیس به ملات افزایش داشته اند به طوری که بیشترین افزایش مقاومت فشاری مربوط به نمونه دو روزه است که دارای ۰/۵ درصد نانوسیلیس بود و نسبت به نمونه شاهد افزایش مقاومت فشاری ۲۰/۲ درصدی را نشان می دهد که برای مقاومت در سنین پایین درصد قابل توجه می باشد و در همین سن ۲ روزه نمونه ای که دارای ۱ درصد نانوسیلیس است افزایش ۱۰/۱ درصدی مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد را داشته است که نشان از این دارد که بهترین درصد نانوسیلیس برای بازدهی بالا، افزایش وزنی نانوسیلیس نیست بلکه دستیابی به مقداری است که در ملات ایجاد توده ضعیف نکند و نانوسیلیس در نمونه توزیع مناسب داشته باشند.

نکته دیگر که در جدول مشاهده می شود این است که نمونه ۰/۵ درصد نانوسیلیس که در سن دو روزه ۲۰/۲ درصد افزایش مقاومت فشاری را نشان می دهد، در سن ۷ روزه این افزایش مقاومت نسبت به نمونه شاهد عدد ۱۴/۵ درصد و در ۲۸ روز ۵ درصد می باشد که نشانگر این است که نانوسیلیس با توجه به نقش پوزولانی که دارد خواص بهبود ملات را سرعت می بخشد و در مرور زمان این اثر بخشی نسبت به نمونه فاقد نانوسیلیس کم می شود. این بهبود اولیه به دلیل واکنش نانوسیلیس با هیدروکسید کلسیم و تولید سیلیکات کلسیم هیدرات است که خواص مکانیکی و مقاومت را افزایش می دهد (Samatha et al, 2024). البته لازم به ذکر است که ملات در سن ۲۸ روزه به ۹۸ تا ۹۹ درصد مقاومت فشاری خود دست می یابد. این درصد مقاومت نمونه ها نسبت به نمونه شاهد، شاید درصدهای بالایی در دید ظاهری نباشند ولی باید توجه نمود که سیمان بکار برده شده در نمونه دارای کیفیت بسیار بالایی دارد و خود به تنهایی دارای مقاومت فشاری بسیار بالاتر از استانداردهای ایران می باشد که همین مقدار اثرگذاری در سیمان کیفیت بالا نشان بسیار مثبت از تاثیر گذاری نانوسیلیس می باشد و اینکه سیمان به کار برده شده چون محصول آسیاب گلوله ای بود لذا دارای الک بسیار پایین و نرمی یا بلین بالایی بود به این معنی که در سیمان استفاده شده ذراتی در ابعاد نانو در حجم قابل ملاحظه ای موجود می باشد که همین نانوذرات باعث افزایش مقاومت می باشند و هر چه الک سیمان پایین و نرمی آن بالا باشد در سیمان، شاهد رشد مقاومت فشاری و خمشی خواهیم بود. پس نتیجه اینکه اگر نانوسیلیس ها در ملات های سیمان کیفیت پایین استفاده شوند اثر گذاری بسیار بالایی خواهند داشت و اصولاً نانوسیلیس کاربرد بهتری برای مسلح و تقویت کردن سیمان های کیفیت پایین می باشد.

در ادامه آزمایشات به مقاومت خمشی نمونه های سیمانی با افزودن نانوسیلیس پرداخته شد که یافته های آن در نمودار ۲ ارائه شده است:



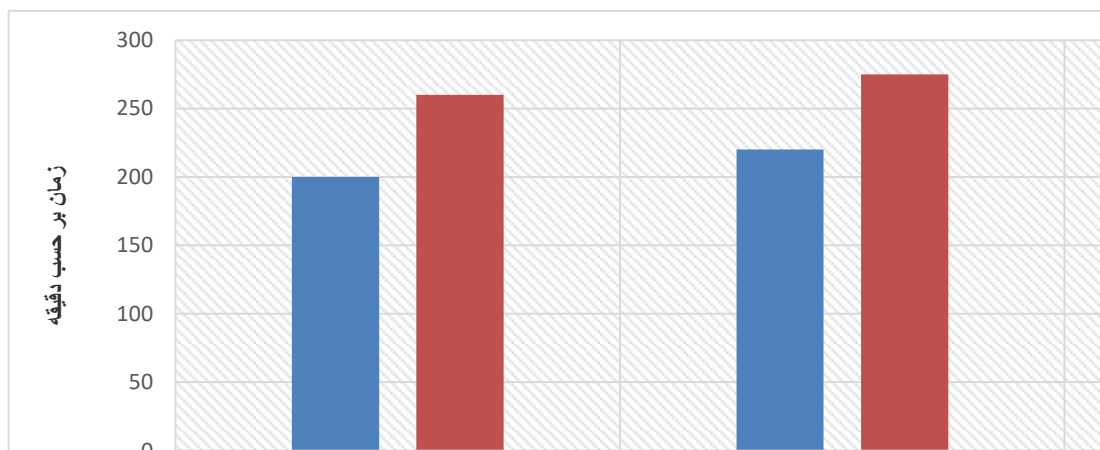
نمودار ۲: نمودار مقاومت تجربی خمشی

مقدار مقاومت بتن در برابر خم شدن، پیش از شکستن یا ترک خوردن را مقاومت خمشی بتن می‌گویند. آزمایش تعیین مقاومت خمشی به صورت غیرمستقیم، مقاومت کششی و مدول الاستیسیته بتن را تعیین می‌کند، به نوعی که می‌توان گفت انجام این آزمایش برای یافتن بُعد ضعیف بتن و نیاز تقویت بتن با آرماتور یا دیگر افزودنی‌های بتن طراحی شده‌است.

همان‌گونه که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود مقاومت خمشی در حضور نانوسیلیس در ملات دارای افزایش نسبت به نمونه بدون نانوسیلیس می‌باشد و در اینجا مشاهده می‌شود که بالاترین مقاومت خمشی نسبت به نمونه شاهد را نمونه ۰/۷۵ درصد نانوسیلیس نسبت به نمونه شاهد را دارد و در مجموع می‌توان گفت افزودن نانوسیلیس به نمونه‌ها به طور تقریبی افزایش ۱۰ درصدی مقاومت خمشی در سن ۲ روزه را دارد. نکته اینکه این افزایش در همه سنین و همه نسبت‌های ملات‌های دارای نانوسیلیس، قابل مشاهده می‌باشد و فقط نمونه نانوسیلیس ۱ درصد در مرور زمان و ۲۸ روزه مقاومت خمشی نزدیک به نمونه شاهد را دارد.

در ادامه تاثیر افزایش نانوسیلیس در گیرش سیمان بررسی گردید. گیرش زمانی است که طی می‌شود تا رشد کریستال‌های سیمان اتفاق بیفتد و هیدراسیون باعث شود تا خمیر سیمان از روانی به سمت سفت شدن برود (Land et al, 2012). برای بررسی گیرش سیمان از دستگاهی بنام سوزن ویکت استفاده می‌شود و در این آزمایش از ماسه استفاده نشده و فقط مخلوط آب و سیمان به شکل خمیر وارد قالب استوانه‌ای می‌شوند. برای اندازه‌گیری گیرش سه نمونه آماده شد. نمونه اول فقط از ترکیب سیمان ۶۵۰ گرم و آب به مقدار ۱۵۹/۵ گرم بود و نمونه شاهد نام گذاری شد. نمونه دوم دارای ۰/۵ گرم نانوسیلیس و نمونه سوم دارای ۱ گرم نانوسیلیس بود. ابتدا نانوسیلیس‌ها در آب وارد و هم‌زده شد تا توزیع مناسب نانوذرات انجام گیرد و در ادامه مخلوط سیمان و آب در کاسه مخلوط کن ریخته شد و اختلاط انجام شد و خمیر پس از چند مرتبه فشرده سازی با دست و کوبیدن به سطح به قالب مخصوص دستگاه ویکت مدل تونی تکنیک ریخته شد و نمونه در جای با رطوبت بالا و دمای ثابت ۱۹ درجه منتقل شد تا در زمان‌های معین کار سوزن زنی انجام شود. آزمایش گیرش دو مرحله‌ای می‌باشد: ۱- گیرش اولیه: در این مرحله اپراتور آزمایشگاه بنا به تجربه و نوع سیمان در زمان‌های مشخص (هر سه دقیقه یا پنج دقیقه یکبار) قالب را از محفظه رطوبت خارج می‌نماید و زیر سوزن ویکت قرار می‌دهد و پیچ سوزن باز شده و سوزن با وزن خود و وزنه بالای سر خود به خمیر وارد می‌گردد و زمان گیرش اولیه وقتی محاسبه می‌شود که سوزن ویکت تا ۲۵ میلی متر وارد نمونه شود که این میزان فرورفتگی نباید کم یا زیاد باشد. ۲- گیرش نهایی: مدت زمان‌بست که طول می‌کشد تا در دستگاه ویکت، سوزن دیگر نتواند وارد خمیر سیمانی گردد و فقط قادر باشد یک اثر روی سطح خمیر ایجاد کند.

نتایج آزمایش بدست آمده از گیرش سه نمونه در نمودار ۳ آورده شده است:



نمودار ۳: نمودار گیرش تجربی

همانطور که مشاهده می شود افزایش نانوذرات سیلیس، افزایش زمان گیرش را سبب شده و این زمان با افزودن ۰/۵ درصد نانوسیلیس به خمیر سیمان افزایش ۱۰ درصدی و با ۱ درصد نانوسیلیس افزایش ۱۵ درصدی در گیرش اولیه و افزایش تقریباً ۶ و ۱۰ درصدی زمان گیرش نهایی برای افزودن ۰/۵ و ۱ درصد نانوسیلیس در خمیر سیمان را نشان داد که این افزایش زمان از همان تاثیر پوزولانی نانوسیلیس می باشد. یعنی با وجود نانوسیلیس هسته زایی اضافه شروع به ساخت کلسیم سیلیسکات هیدراته بیشتر را می کنند که زمان گیرش و سخت شدن به تاخیر افتاده ولی در عوض پایداری و مقاومت اولیه و نهایی افزایش می یابد. نانوسیلیس خواص و فعالیت پوزولانی دارد ولی با این تفاوت که سیمان پوزولانی دارای زمان گیرش بالا ولی دارای مقاومت اولیه و نهایی پایین را ارائه می کند در حالی که سیمان دارای نانوسیلیس زمان گیرش بالا دارند و همزمان مقاومت اولیه را بسیار بالا می برند و در مقاومت نهایی نیز تاثیر مثبت دارند و نکته بعدی اینکه زمان گیرش در بعضی از کاربردها می تواند عیب محسوب شود و همین باعث محدودیت استفاده از نانوسیلیس در سیمان در بعضی کاربردها گردد مثلاً در سیمان کاری جداره ها و دیوارها نیاز به گیرش سریع می باشد. ملات دارای نانو سیلیس ساختار فشرده تر و متراکم تر دارد که وزن قالب های ساخته شده در این بررسی هم این موضوع را تایید می کنند. در قالب استاندارد ساخته شده (۱۶۰*۴۰*۴۰) وزن قالب بدون نانوسیلیس ۵۵۰ گرم بود در حالی که قالب با نانوسیلیس ۵۶۱ تا ۵۶۵ گرم وزن داشتند که تایید کننده افزایش چگالی نمونه دارای نانوسیلیس بود.

بحث و نتیجه گیری:

استفاده از نانو سیلیس استخراج شده از پوسته برنج می تواند به عنوان یک روش نوین و مؤثر برای بهبود خواص سیمان باشد. با توجه به خصوصیات منحصر به فرد نانو سیلیس، این ماده می تواند در بهبود عملکرد سیمان و در نتیجه بهبود پایداری و عمر مفید سازه های ساختمانی تأثیرگذار باشد. در این مطالعه، نانوذرات سیلیس به ملات و خمیر سیمانی افزوده شد و بر روی خواص سیمان مانند مقاومت فشاری و خمشی، زمان گیرش، ماتریس و چگالی سیمان اثرات مثبتی داشت که همگی به دلیل اندازه ذرات، سطح ویژه بالای نانوذرات و فعالیت پوزولانی نانوسیلیس بود. لازم به ذکر است درصد افزایش مقاومت نمونه ها در مقایسه با نمونه شاهد در نگاه اول شاید به نظر کم باشد، اما باید توجه کرد که سیمان استفاده شده در نمونه ها کیفیت بسیار بالایی داشته و مقاومت فشاری آن به تنهایی بسیار بیشتر از استانداردهای ایران است. بنابراین، حتی این مقدار افزایش مقاومت در سیمان با کیفیت بالا نشان دهنده تاثیر مثبت و قابل توجه افزایش نانوسیلیس می باشد. در این راستا، باید توجه داشت استفاده از منابع طبیعی دور ریز مانند پوسته برنج برای بهبود خواص سیمان، علاوه بر افزایش پایداری ساختمان ها، گامی مهم در تبدیل ضایعات کشاورزی به محصولات با ارزش افزوده بالاتر می باشد.



منابع

- Salami, B.A., Oyehan, T.A., Gambo, Y. *et al.* (2022) Technological trends in nanosilica synthesis and utilization in advanced treatment of water and wastewater. *Environ Sci Pollut Res.* 29, 42560–42600. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19793-9>.
- Rojas, D. F. H., Pineda-Gomez, P., & Guapacha-Flores, J. F. (2020). Effect of silica nanoparticles on the mechanical and physical properties of fibercement boards. *Journal of Building Engineering*, 31, 101332.
- Pikłowska, A., Ziaja, J., & Kremieniewski, M. (2021). Influence of the addition of silica nanoparticles on the compressive strength of cement slurries under elevated temperature conditions. *Energies*, 14(5493).
- Shani, A. R. S., & Jeice, A. R. (2024). Introspect of prying out silica from agricultural wastes by various methods and incorporating them in distinct uses. *Biomass Conversion and Biorefinery*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05360-4>.
- Khorsand, H., Kiaei, N., & Masomparast, A. H. (2012). Rice straw ash - a new source of silica nanoparticles. *Journal of Research and Application in Mechanics*, 4(3), 1-9.
- Maagi, M. T., Lupyana, S. D., & Jun, G. (2020). Nanotechnology in the petroleum industry: Focus on the use of nanosilica in oil-well cementing applications - A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 193, 107397.
- Samatha, B., [& co-authors]. (2024). Experimental study of nanosilica based concrete with nano silica gel. In E. I. Saavedra Flores, R. Astroza, & R. Das (Eds.), *Recent advances on the mechanical behaviour of materials: ICM 2023*, 462, 53375.
- Gogoi, N., Begum, T., Dutta, S., Bora, U., & Gogoi, P. K. (2015). Rice husk derived nanosilica supported Cu (II) complex: An efficient heterogeneous catalyst for oxidation of alcohols using TBHP. *RSC Advances*, 5(115), 95344-95352.
- Singh, L. P., Goel, A., Bhattacharyya, S. K., Ahalawat, S., Sharma, U., & Mishra, G. (2015). Effect of morphology and dispersibility of silica nanoparticles on the mechanical behaviour of cement mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 9(2), 207–217.
- Land, G., & Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, 47, 1011–1017.



Extraction of nano silica from rice husk and investigation of nano silica addition effects on cement properties

Javad Mirzaei

Department of Chemistry, Zanzan Branch, Islamic Azad University, P.O. BOX 49195-467, Zanzan, Iran.

Parvin Eskandari¹

Department of Chemistry, Zanzan Branch, Islamic Azad University, P.O. BOX 49195-467, Zanzan, Iran.

Abstract

The improvement and high efficiency of raw materials for cement-based constructions, along with the preservation of natural resources, have been a constant challenge for today's society. For this purpose, the use of nanotechnology has received wide attention in recent years. The purpose of this research is to study the role of nanotechnology in the cement industry by improving the properties of cement and recycling agricultural waste in order to preserve the environment and create added value. For this purpose, nano silica was first extracted from rice husk, which is an agricultural waste with millions of tons produced and burned worldwide, including in Iran. The rice husk, after removing metallic and mineral impurities, was burned in a furnace, and white-colored nano silica was extracted from the ash through several washing steps. The structure of the extracted nano silica was confirmed through X-ray and SEM analysis. The obtained nano silica had high purity and an amorphous structure. Subsequently, silica nanoparticles were added to cement, resulting in positive effects on cement properties such as compressive and flexural strength, setting time, matrix and cement density, all due to the particle size, high specific surface area of the nanoparticles, and the pozzolanic activity of nano silica.

- Keywords: Rice husk, Nanosilica, Cement, Compressive strength, Flexural strength

¹ Corresponding Author