

Minerālo izejvielu pielietošanas pamatojums jaunu keramikas produktu un tehnoloģiju izstrādei

Gaida Sedmale¹, Uldis Sedmalis², Ingunda Sperberga³, Arturs Korovkins⁴, ¹⁻⁴ Riga Technical University

Kopsavilkums. Saistībā ar zināmajiem Zemes garozā notiekošajiem mehāniskajiem, ķīmiskajiem, termiskajiem un bioloģiskajiem procesiem, ir parādīta iespēja modelēt šos procesus attiecīgās izejvielas tehnoloģiskā pārstrādes posmā.

Dots ieskats par izejvielu pārstrādes iespējām attiecīgā tehnoloģijas ciklā saistībā ar mālu un mālu minerālu vienlaicīgu un diferencētu mehānisko, ķīmisko un bioloģisko, kā arī intensīvu ķīmisko priekšapstrādi (geopolimērmēte).

Parādīta mālu, mālu minerālu, kā arī kvarca smilšu un karbonātus saturošo minerālo izejvielu pielietošanas iespēja augsttemperatūras keramikas produktu izstrādei, lai veicinātu fāžu veidošanos pie pazeminātas saķepināšanas temperatūras.

Atslēgas vārdi: minerālās izejvielas, pārstrāde/tehnoloģija, keramikas produkti.

I. IEVADS

Nākotnes keramikas attīstības tendences, tai skaitā keramikas struktūra un veidi attīstītās Eiropas valstīs jau šodien būtiski atšķiras no līdzšinējiem. Jaunie būvmateriāli un citi keramikas veidi, kā arī vidi saudzējošās jaunās tehnoloģijas izvirza un izvirzīs jaunas prasības keramikas ražošanai pielietojamām minerālām izejvielām un to kvalitātes rādītājiem. Līdz ar to daudzos gadījumos ir un būs nepieciešama selektīva šo izejvielu ieguve [1], kā arī šo izejvielu, pirms to ievadīšanas tehnoloģiskajā ciklā, diferencēta rūpnieciska apstrāde [2].

II. MINERĀLO IZEJVIELU PĀRVEIDOŠANĀS DABĀ

Saistībā ar zināmajiem Zemes garozā notiekošajiem mehāniskajiem, ķīmiskajiem, termiskajiem un bioloģiskajiem procesiem, ir iespējams tos modelēt attiecīgā izejvielas tehnoloģiskā pārstrādes posmā. Minētie procesi Zemes garozā parasti var notikt vienlaicīgi un mijiedarbībā, dominējot vienam no tiem – mehāniskajam, ķīmiskajam, bioloģiskajam vai termiskajam procesam.

Viens no vienkāršākajiem minerālo izejvielu pārveidošanās veidiem dabā ir iežu un minerālu mehāniskā sairšana vēju un citu dabā noritošo faktoru ietekmē ar berzes, triecienu un citu veidu spēku iedarbi. Šo procesu rezultātā cietie ieži un minerāli var tikt sadrupināti, noslīpēti u.tml. Tehniskā (tehnoloģiskā) produktu izstrādes ciklā mehāniskā pārstrāde tiek bieži pielietota un nodrošināta ar dažādu iekārtu (drupinātāji, malšanas iekārtas u.c.) palīdzību, ievērojami paātrinot attiecīgo procesu, salīdzinot ar dabā notiekošo analoģo procesu.

Līdztekus mehāniskai sairšanai dabā noritošie ķīmiskie procesi izpaužas tā saucamajā ķīmiskajā sadēdēšanā. Tajā ietilpst virkne procesu, kuru gaitā izmainās sākotnējo iežu mineraloģiskais sastāvs, kā rezultātā tie arvien vairāk

sasmalcinās. Mehāniskā sairšana pastiprina ķīmisko sairšanu, kas skaidrojams ar to, ka sasmalcinoties – sadrūpot minerāliem vai iežiem, ievērojami palielinās to virsmas laukums, uz kuru aktīvi var iedarboties kāds no ķīmiskajiem faktoriem. Ķīmiskās sadēdēšanas procesā vairāk izplatītas var būt šādas reakcijas: šķīdināšana – hidrolīze, oksidēšanās – reducēšanās, hidratācija – dehidratācija, karbonizācija un dekarbonizācija.

Šķīdināšana – hidrolīze ir svarīgākie ķīmiskās sadēdēšanas veicinātāji dabā. Ūdens darbojas kā universāls šķīdinātājs, jo visi minerāli vairāk vai mazāk šķīst ūdenī. Tas skaidrojams ar ūdens molekulu polaritāti, kas nosaka to spēju „atraut” no minerālu režģa virsējiem slāņiem vāji piesaistītos jonus. Ūdens šķīdinošo iedarbību veicina arī tajā klātesošā ogļskābe, sērskābe, kas izveidojušās attiecīgiem gāzveida oksīdiem, piemēram, CO₂, SO₂ ar lietus ūdeņiem nokļūstot Zemes virsējos slāņos, kā arī dažādas organiskās skābes, kas izveidojušās augsnē mikroorganismu un augu bioloģiskās norisēs. Savukārt hidrolīze ir saistīta ar to, ka ūdenī vienmēr ir vairāk vai mazāk disociēto ūdens molekulu (H un OH joni) klātesamība, kas veicina ne tikai minerālu šķīdināšanu, bet arī hidrolīzi.

Oksidāciju savukārt nosaka gaisa skābekļa un ūdens mijiedarbība. Keramikas tehnoloģijā šie procesi galvenokārt ir saistīti ar divvērtīgā dzelzs, kas ietilpst magnetītā un citos dzelzi saturošos minerālos, oksidāciju. Reducēšanās procesus dabā visbiežāk rada anaerobie mikroorganismi, kas „atņem” oksīdiem sev nepieciešamo skābekli.

Hidratāciju nosaka ūdens molekulu piesaistīšanās un iekļaušanās minerālu kristāliskā režģī, dehidratācija – pretēji – šo piesaistīto ūdens molekulu zaudēšana.

Silikātu, tai skaitā keramikas tehnoloģijā, sevišķi svarīga ir silikātu un alumosilikātu ķīmiskā sadēdēšana, kuras rezultātā dabā laukšpati, nefelīns un citi alumosilikāti sadalās, pārvēršoties mālvīdā, kaolīnītā, savukārt vizlas sairstot veido mālvīdus (mālu minerālu) – illītu.

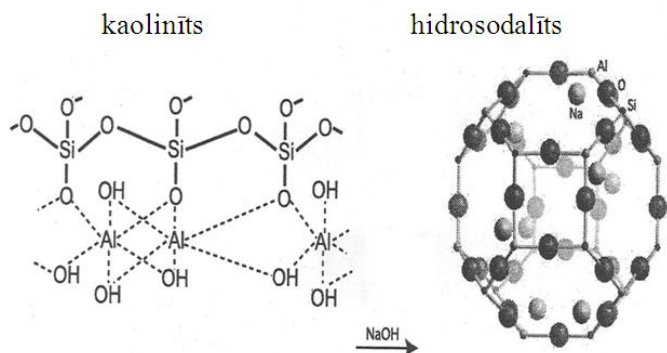
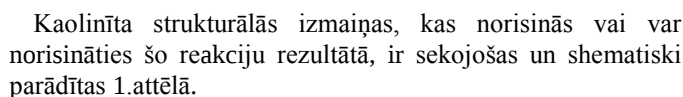
Bioloģiskais sadēdēšanas process galvenokārt ir saistīts ar augu iedarbības procesiem, kas veicina iežu sairšanu tādējādi, ka tie caur sakņu sistēmām izdala organiskas skābes, kas savukārt veicina ķīmisko sadēdēšanu.

III. MINERĀLO IZEJVIELU TEHNOLOĢISKĀS PĀRSTRĀDES IESPĒJAS

Mālu **bioloģiskā priekšapstrāde** – šis paņēmiens keramikas tehnoloģijā tiek pielietots sen un ir saistāms ar mālu homogenizāciju pirms to ievadīšanas tehnoloģiskajā ciklā.

Attiecībā uz minerālo izejvielu pārstrādi, pielietošanai tradicionālās un jauno keramikas materiālu tehnoloģijā, bez mehāniskās izejvielu pārstrādes visai plaši tiek pielietota **vienlaicīga gan mehāniskā, gan arī ķīmiskā iedarbe,**

a) kaolinīta „šķīšana” un Si un Al monomēru veidošanās:

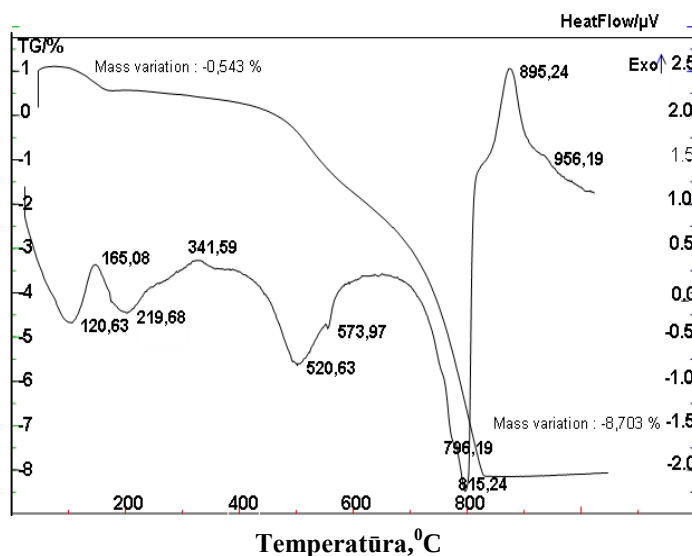


1.att. Priekšstats par kaolinīta struktūras izmaiņām Na sārma ietekmē [5].

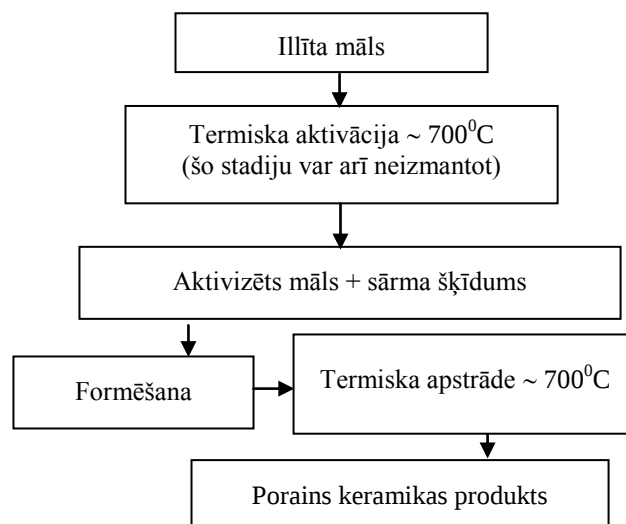
Mālu termiskā priekšapstrāde galvenokārt tiek veikta vai arī var tikt pielietota, lai pārveidotu mālu minerālu struktūru temperatūru intervālā 500-650°C, izdalot kristalizācijas ūdeni no mālu minerāliem, Latvijas mālu gadījumā galvenokārt no illītiem. Šo priekšapstrādes temperatūru nosaka, pielietojot mālu diferenciāli termisko analīzi (DTA). Piemēram, Apriķu mālam (Kurzeme) pēc DTA analīzes rezultātiem, kā redzams no 2.attēla, šī temperatūra ir ap 520°C.

Kā redzams, pie šīs temperatūras ievērojami pieaug arī mālu masas zudumi un, līdz ar to iestājas attiecīgo materiālu sarukums.

Māla struktūra tiek „sagrauta”, un tas tiek aktivizēts. Šādi termiski aktivizētu mālu papildus var apstrādāt arī ķīmiski, iegūstot jaunu porainu zemtemperatūras keramikas produktu. Šī (geopolimēru) tehnoloģija ietver sekojošas stadijas [3], 3.attēls:



2.att. Apriku mālu diferenciāli termiskās analīzes un svara zudumu līknes.



3.att. Zemtemperatūras keramikas tehnoloģijas stadijas.

Saistībā ar jaunu blīvu un porainu **augsttemperatūras keramikas produktu izstrādi**, illīta mālu, kā vienu no šī keramikas veida izejas maisījumu komponentēm, pielietošana pamatojas, pirmkārt, uz nanolīmeņa mālaino daļiņu aktivitāti produkta saķepināšanas tehnoloģiskajā etapā un, otrkārt, uz mālu "amorfizēšanos", veidojot šķidro fāzi un tādējādi veicinot produkta sablīvēšanos, vai arī pretēji, gāzveida fāzes veidošanos, resp., poru izveidošanos iegūtajā produktā.

Illītu mālu, kā arī kvarca smilšu un karbonātus saturošo minerālo izejvielu pielietošana kā augsttemperatūras fāžu veidošanās veicinošu komponenti poru vai arī blīvas keramikas izstrādē ir saistāma ne vien ar to spēju veidot (temperatūrā virs 700 °C) šķidro fāzi, tādējādi paātrinot attiecīgās reakcijas. Ar šīm piedevām tiek ievadītas arī komponentes, kas nodrošina augsttemperatūras kristālisko savienojumu (piemēram, kordierīta, mullīta, špineļa u.c.) izveidošanos keramikā, lai nodrošinātu šo savienojumu stehiometriju un raksturīgās īpašības (temperatūras izturību.

paaugstinātu mehānisko un termisko stiprību un ķīmisko izturību).

Parasti illīta māli tiek pievienoti ap 35% tradicionālai akmens masas keramikai, kas tiek iegūta no laukšpata, smiltīm un grūti kūstošiem māliem [6], bet nav zināmi gadījumi šo mālu, kā arī dolomīta un kvarca smilšu izmantošanai kopā ar sintētiskiem savienojumiem augsttemperatūras, kordierīta, špinela vai enstatīta keramikas izstrādē. To kopējais pievienotais daudzums nedrīkstētu pārsniegt 50-55 %. Pretējā gadījumā keramikas materiālā pieaug amorfās fāzes daudzums, kas samazina keramikas mehāniskās un termiskās īpašības.

Kordierīta ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) keramika ir izcils termiski izturīgs materiāls. No pielietojanas viedokļa kordierīta materiāliem ir vērā ņemama nozīme jebkurā augsttemperatūras sistēmā. Sintezējot šo keramiku no tradicionāliem pulvera maisījumiem, kas satur talku un kaolīnu (vai kaolīnītu saturošu mālu), sintēzes temperatūra parasti sasniedz 1400°C .

Pielietojot illītus saturošus mālus ar kaolīnīta saturu mazāku par 10% maisījumā ar dolomītu, sintētiskām piedevām MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, K_2CO_3 un kvarca smiltīm, šī sintēzes temperatūra kordierīta keramikas gadījumā pazeminās no 1400°C līdz 1300°C . Šajā gadījumā vienlaikus ar kordierītu (indalītu) kristāliskajā fāzē var veidoties arī korunds, špinelis un forsterīts, kuru klātienē nelielā mērā var pazemināties keramikas termiskā izturība salīdzinot, ar vienfāžu kordierīta keramiku.

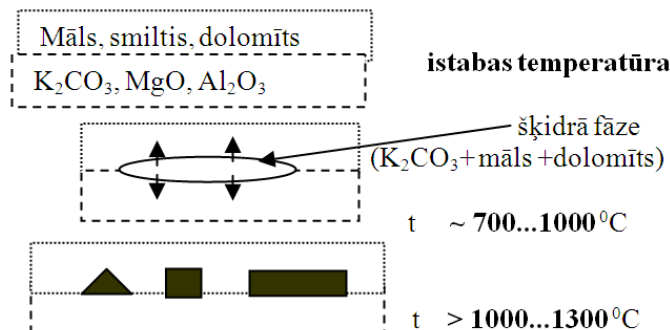
Savukārt arī blīva mullīta (korunda) + ZrO_2 keramika ir neaizstājams materiāls pielietojšanai mūsdienu augsttemperatūras (arī zemtemperatūras) tehnoloģiskos procesos. Galvenais limitējošais faktors šīs keramikas pielietojšanai ir tās saķepināšanas augstās temperatūras un un relatīvi zemā lieces pretestība pie paaugstinātām temperatūrām [8].

Darbā [9] ir parādīts, ka kordierīta veidošanās maisījumos, kas satur:

~ 50% minerālās izejvielas (illītu māli, kvarca smiltis, dolomīts),

~ 50% sintētiskās izejvielas (MgO , Al_2O_3 , K_2CO_3) realizējas temperatūrā no ~ 1100°C un intensificējas $1200 \dots 1300^\circ\text{C}$ temperatūru intervālā.

Reakciju norisi shematiski var attēlot sekojoši, 4. attēls:

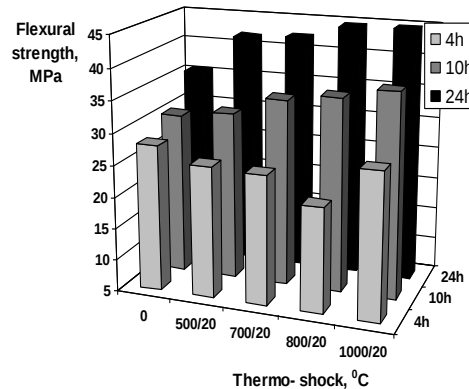


fāžu veidošanās secība:

korunds → forsterīts + špinelis → kordierīts

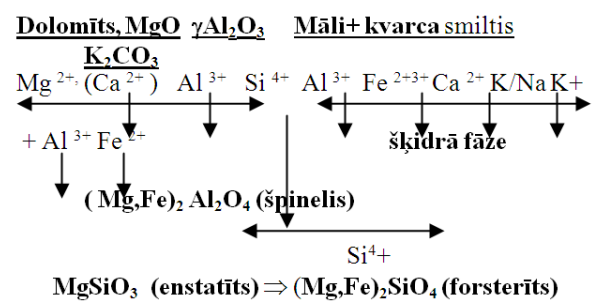
4.att. Augsttemperatūras fāžu veidošanās secība keramikā no jauktiem izejvielu maisījumiem ar 50-55 mas.% minerālo izejvielu saturu.

5. attēls ilustrē lieces pretestības lielumus un izmaiņas mullīta keramikai pēc termiskā trieciena pārbaudes paraugiem, kas iegūti no illīta mālu (8-10 mas.%) un sintētisko izejvielu maisījumiem, pielietojot dažādu malšanas-homogenizēšanas laiku. Pulveri saķepināti 1400°C temperatūrā. Ir parādīts [10], ka salīdzinot šos lieces pretestības lielumus ar tādiem pašiem lieces pretestības rādītājiem keramikai, bet bez illīta mālu piedevs, tie ir par 10-15 MPa vienībām zemāki.



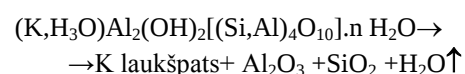
5.att. Sakarība starp lieces pretestību un termisko triecienu mullīta keramikai no dažādu laiku maltiem izejas pulveriem ar illītu mālu piedevu.

Savukārt, sintezējot augsttemperatūras poru saturošu keramiku no jauktiem izejvielu maisījumiem, var tikt izmantota minerālo izejvielu īpašība paaugstinātās temperatūrās virs 700°C sadalīties, veidojot gāzveida sadalīšanās produktus, kas materiālam atdziestot tiek iekļauti tā kristāliskā matricā poru veidā. Plānojot šādas keramikas izejas sastāvu, ir svarīgi, lai izveidojusies paaugstinātās temperatūrās šķidrās fāzes viskozitāte veicinātu gāzveida fāzes saglabāšanos matricā, resp., gāzu parciālais spiediens porās būtu pietiekami zems, kas neļautu tām izdalīties telpā. 6.attēlā parādītajā shēmā ir dotas iespējamās reakcijas, kas var realizēties paaugstinātās temperatūrās, veidojot gan attiecīgo kristālisko, gan gāzveida fāzi.

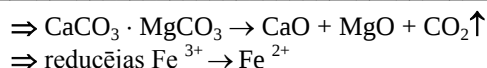


6. att. Iespējamo reakciju norise jauktos maisījumos temperatūrā virs $\sim 700^\circ\text{C}$.

Reakcijas, kuras veicina gāzveida fāzes veidošanos poru keramikā no jauktiem maisījumiem temperatūrā virs 700°C shematiski var aprakstīt arī sekojoši:



$750\text{-}900^\circ\text{C}$ vienlaicīgi sāk sadalīties karbonātus saturošie minerāli:



Kā redzams, gāzveida fāzes veidošanos jauktos maisījumos galvenokārt veicina illīta māls, kā arī dolomīts.

IV. SECINĀJUMI

Ir parādīta iespēja modelēt minerālo izejvielu tehnoloģisko pārstrādi (mehānisko, ķīmisko, termisko un bioloģisko), ņemot vērā dabā notiekošos procesus.

Dots ieskats izejvielu pārstrādes iespējamās tehnoloģijas etapos: mālu un mālu minerālu vienlaicīgai un diferencētai mehāniskai, bioloģiskai, ķīmiskai un intensīvai ķīmiskai priekšapstrādei (ģeopolimērmēto).

Noteikts, ka mālu, mālu minerālu, kā arī kvarca smilšu un karbonātus saturošo minerālo izejvielu pielietošana jauktos maisījumos veicina augsttemperatūras fāžu veidošanos keramikai pie pazeminātas temperatūras, kā arī nodrošina augstus mehānisko (piem., lieces pretestība) īpašību rādītājus saķepinātam keramikas produktam.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Kuršs, V., Stinkule, A. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga: Latvijas Universitāte, 1997. 67.-108. lpp.
2. Sedmalis, U., Sedmale, G., Stinkule, A. Characteristics of Latvian clays for structural application. *Brick and Tile Industry International*, 1995, Nr. 3, p. 170-177.
3. Davidovits, J. *Geopolymer (Chemistry & Applications)* 2nd edition. France, Published by Institut Geopolimere, 2008. 350 p.
4. Huang, W. J. The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225°C to 350°C. *Clays & Clay Minerals*, 2006, vol.6, p. 645-654.
5. Gangor, J., Mogollon, J. L., Lasaga, A. C. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and activation energy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, vol. 59, p. 1037-1052.
6. Ferrari, S., Gualtieri, F. The use of Illitic Clays in the Production of Stoneware Ceramics. *Appl. Clay Sc.*, 2005, 32, Nr.1-2, p.73 -81.
7. Hwang, S. P., Wu, J. M. Effect of Composition on Microstructural Development in MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Glass-Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 84(5), p.1008-1012.
8. Medvedovsky, E. Alumina-mullite Ceramics for Structural Applications. *Ceram. Intern.*, 2006, 32, Nr. 4, p. 369 -375.
9. Sedmale, G., Sperberga, I., Actins, A., Patmalnieks, A. Development of Mullite and Cordierite Crystalline Phases in Ceramic from Mixed Compositions. *In: Proceedings of 1st Ceramics Congress, Global Roadmap*, 2006, Canada, Amer. Ceram. Soc., Wiley, Editor: S. Freiman, 8p. [www.wiley.com/go/ocers]
10. Седмале, Г.П., Хмелев, А. В., Шперберга, И.Э. Влияние дисперсности керамических порошков на свойства муллитциркониевой керамики. *Новые огнеупоры*, 2011, 1, стр. 41-47.

Gaida Sedmale, Dr.habil.chem, Assoc.Prof./lead researcher is author of more than 200 scientific publications in the branch of glass and ceramic chemistry and technology. The main outputs of glassy and ceramic materials is protected by more than 50 Latvian and Russian patents. Of late 20 years she's scientific interest is connected with the new high-temperature and tradicional ceramic materials.

Uldis Sedmalis, Dr.habil.chem, Prof. emeritus, His educational and scientific interests is connected with the crystallography and mineralogy as well as with the glassy and ceramic materials on the base of Latvian mineral raw materials. In this branch he have 5 monographs and study materials and more than 350 scientic publications, up to 100 patents published in Russia and Latvia.

Ingunda Sperberga, Dr.sc.ing. (1998), Assoc.Prof., lead.researcher is author of more than 75 publications including 5 monographs and textbooks concerning crystallography, mineralogy, mineral raw materials of Latvia and physical chemistry of silicates.

Arturs Korovkins, is a student of bachelor degree (B.Sc.) of chemical technology in Riga Technical University, faculty of Material Science and Applied Chemistry. His scientific interests is connected with the technology and chemistry of silicates.

Gaida Sedmale, Uldis Sedmalis, Ingunda Sperberga, Arturs Korovkins. The Statement of the Use of Mineral Raw Materials for Development of New Ceramic Products and Technologies

The possibility of simulating the mechanical, chemical, thermal and biological processes of mineral raw material processing in ceramic technology related with the same processes in the Earth crust is demonstrated. The intensive chemical treatment of clays – so called geopolymer method – is particularly emphasized. The method is based on the chemical activation of clay minerals/clays with alkali/alkaline earth hydroxides/silicates. The technological process of ceramic development from thermally and chemically activated clay is discussed. Characteristic thermal treatment curve of the illite clay (Apriki deposit, Kurzeme District) in the temperature range from 20 up to 1000 °C showed that the decomposition of the mentioned clay starts at temperatures from 520°C. The view on the processing of mineral raw materials – clay or clay minerals, carbonate containing minerals as well as quartz sand in technological processes of high – temperature porous and dense ceramic is presented in this article. Sequence of crystalline phase (corundum – spinel/forsterite – cordierite) formation from mixed compositions (mineral raw materials and synthetic additives) in dependence on sintering temperature is demonstrated. It is determined that the presence of mineral raw materials in initial compositions of ceramics decreases the sintering temperature and development of high-temperature crystalline phases of ceramics for up to 100 °C, as well as increases mechanical properties, e.g. bending strength.

Гайда Седмале, Улдис Седмалис, Ингунда Шперберга, Артур Коровкин. Обоснование применения минерального сырья для разработки новых керамических продуктов и технологий

Показаны механические, химические, термические и биологические процессы, происходящие в Земной коре и со временем приводящие к изменению минерального сырья с точки зрения гранулометрии, минералогического и химического состава. Приводится взгляд на эти процессы во взаимосвязи с технологией переработки глины или глинистых минералов, карбонатсодержащего сырья, кварцевого сырья для разработки высокотемпературной пористой или спекшейся керамики. Показано формирование кристаллических фаз (корунд – шпинель/форстерит – кордиерит) из смешанных композиций (минеральное сырье Латвии и синтетические добавки). В статье также показано, что из иллитовой глины/глинистых минералов Латвии путем термической и химической обработки (активизирование щелочным гидроксидом) можно получить новый материал – геополимер. Показан возможный процесс превращения каолинита при обработке щелочью, также дана дифференциальная кривая термического разложения (интервале температур от 20 до 1000 °C) иллитовой глины месторождения Априки (Латвия). Установлено, что термическое разложение этой глины осуществляется начиная с 520 °C. Приведена технологическая схема выработки керамики с применением термически и химически активизированной глины. Установлено, что во многокомпонентных смесях исходного сырья наличие минерального сырья 10-50 % в сочетании со синтетическими составными приводит к уменьшению температуры спекания и образования высокотемпературных фаз, в том числе повышает механические (напр., прочность на изгиб) свойства.