

ASSESEMENT OF CLAY RAW MATERIALS FOR OBTAINING OF HONEYCOMB CERAMIC

MĀLU IZEJVIELU NOVĒRTĒJUMS ŠŪNAINĀS KERAMIKAS IEGŪŠANAI

L.Bīdermanis, V.Švinka, R.Švinka, I.Timma, L.Lindiņa, A.Cimmers

Atslēgas vārdi: Latvijas māli, piedevas, keramzīts, uzpūšanās koeficients, fāžu sastāvs

Ievads

Keramzīta ražošanai noderīgi ir viegli kūstoši hidrovizlas saturoši māli, kuros ir pietiekoši augsts dzelzs oksīdu saturs [1]. Strauji ceļot temperatūru 1000-1150⁰C intervālā atkarībā no mālu ķīmiskā sastāva, intensīvi izdalās gāzes. Tā kā apdedzināmais materiāls ir piroplastiskā stāvoklī, ko rada augstas viskozitātes šķidrās fāzes klātbūtne, tad gāzes saglabājas materiāla iekšienē un to uzpūš. Gāzes rodas mālu minerālu un piemaisījumos esošo karbonātu sadalīšanās rezultātā un oglekļa savienojumu klātbūtnē Fe₂O₃ reducējoties par FeO un izdalot CO un skābekli. Darba mērķis ir noskaidrot dažādu Latvijas mālu noderību šūnainās keramikas - keramzīta ražošanai un faktoros tehnoloģiskā procesa nodrošināšanai.

Materiāli un metodes

Pētīti dažādi Latvijas māli, gan kvartāra ģeoloģiskā perioda: Līvāni, Apriķi, Nīcgale, gan devona perioda Kupravas atradnes māli. Mālu termiskā analīze izdarīta ar firmas Paulik derivatogrāfu, temperatūras celšanas ātrums 7,5 ⁰C/min., maksimālā temperatūra 1500⁰C, iesvars 310 mg. Mālu uzpūšanās uzlabošanai izmantotas dažādas piedevas: zāģu skaidas 3-5 masas %, eļļa 1-3 masas %, koksnes pulēšanas putekļi 1-5 masas %, kafijas sausna 3 masas %. Keramikas masas sagatavotas plastiskā veidā ar mitruma saturu 20 %. No masas sagatavoti cilindri paraugi ar diametru 20 mm un augstumu 20 mm. Paraugi izžāvēti un pēc tam apdedzināti divpakāpju režīmā. Salīdzinājumam izmantots arī vienas pakāpes apdedzināšanas režīms. Temperatūras celšanas ātrums pirmajā stadijā 10⁰C/min.

1.tabula

Keramzīta paraugu apdedzināšanas režīmi
Firing conditions of expanded clay

| N.p. k. | Temperatūra, ⁰ C | |
|------------|-----------------------------|--------------|
| | Pirmā stadija | Otrā stadija |
| 1 | - | 1100 |
| 2. | - | 1150 |
| 3. | 600 | 1100 |
| 4. | 600 | 1150 |
| 5. | 700 | 1100 |
| 6. | 700 | 1150 |
| 7. | 800 | 1100 |
| 8. | 800 | 1150 |

Paraugus ievieto krāsnī, kurā ir telpas temperatūra. Kad krāsnī ar paraugiem ir sasniegta izvēlētā pirmās stadijas temperatūra, tos izņem un pārvieto krāsnī ar izvēlēto otrās stadijas temperatūru. Paraugu izturēšanas laiks šajā otrajā krāsnī 10 min. Pēc tam paraugus izņem no krāsns un atdzesē
oaišā

Paraugiem nosaka uzpūšanās koeficientu, t.i., tilpuma palielināšanos ar hidrostatiskās svēršanas metodi pēc apdedzināšanas. Pētītajiem māliem un 1150⁰C temperatūrā apdedzinātiem paraugiem noteikts fāžu sastāvs izmantojot rentgena staru difraktometru Rigaku Ultima Plus

Eksperimentālā daļa un rezultātu izvērtējums

Termiskās analīzes rezultāti liecina, ka visi izmantotie māli satur karbonātu piemaisījumus dažādos daudzumos. Termiskās analīzes rezultātā noteiktie masas zudumi apkopoti 2.tabulā.

2.tabula

Karsēšanas zudumi pētītajiem māliem pēc DTA rezultātiem (1500⁰C)
Ignition loss of investigated clays after DTA (1500⁰C)

| Atradne, ģeoloģiskais periods | Masas zudumi, % |
|-------------------------------|-----------------|
| Apriķi, kvartāra | 14,0 |
| Nīcgale, kvartāra | 12,4 |
| Līvāni, kvartāra | 16,6 |
| Prometejs, kvartāra | 9,8 |
| Kuprava, devona | 8,7 |

Masas zudumi norāda uz augstās temperatūrās gaistošo vielu saturu. Tā kā ķīmiski saistītā ūdens saturs visos mālos ir apmēram vienāds, t.i., 1,6 – 1,7 %, tad masas zudumu atšķirības attiecināmas galvenokārt uz karbonātu klātbūtni mālos, par ko liecina arī mālu ķīmiskais sastāvs (3.tab.)

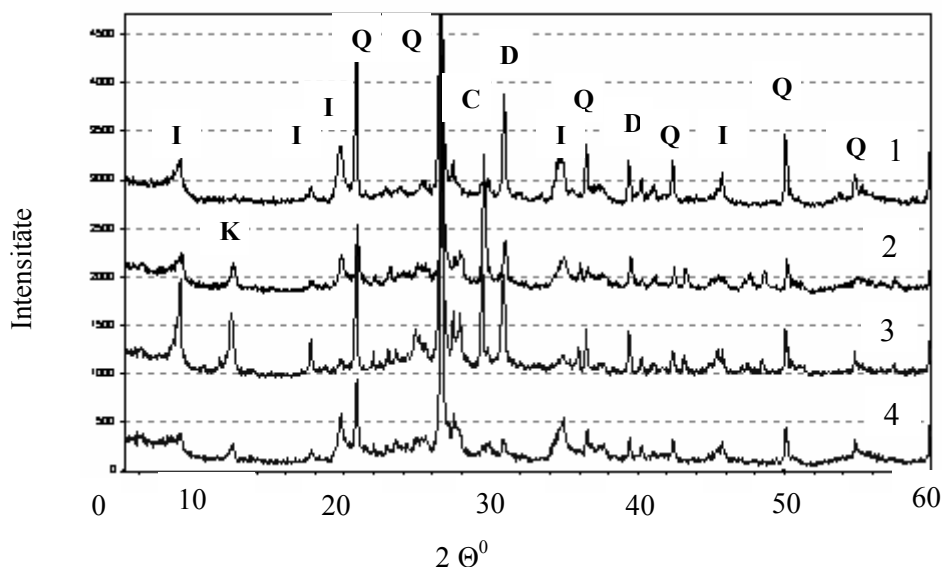
3.tabula

Mālu ķīmiskais sastāvs, masas %
Chemical composition of investigated clays

| Oksīdi | Atradnes | | | | |
|---------------------------------------|----------|---------|--------|-----------|---------|
| | Apriķi | Nīcgale | Līvāni | Prometejs | Kuprava |
| SiO ₂ | 36,04 | 50,22 | 48,34 | 47,77 | 48,16 |
| Al ₂ O ₃ | 18,20 | 14,34 | 17,63 | 15,58 | 16,99 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,15 | 5,74 | 6,82 | 10,48 | 8,44 |
| TiO ₂ | 0,46 | 0,56 | 0,43 | 0,48 | 0,91 |
| CaO | 11,30 | 8,54 | 6,92 | 5,70 | 3,29 |
| MgO | 7,22 | 3,07 | 3,24 | 3,92 | 4,35 |
| Na ₂ O | 0,60 | 0,43 | 0,25 | 0,58 | 0,20 |
| K ₂ O | 3,43 | 3,09 | 2,57 | 3,24 | 4,83 |
| Karsēšanas.zudumi 1000 ⁰ C | 15,94 | 13,60 | 13,46 | 13,28 | 12,68 |

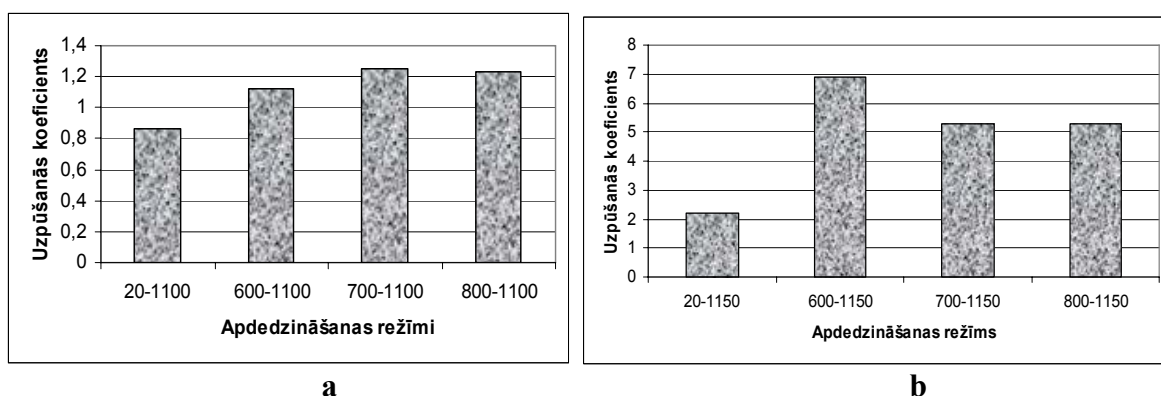
Ķīmiskais un fāžu sastāvs norāda, ka pētītie māli ir samērā līdzīgi. Galvenās atšķirības, kuras arī nosaka mālu noderību keramzīta ražošanai, ir Fe₂O₃, CaO un MgO daudzumos. Rentgena fāžu analīze norāda gan uz hidrovizlu, gan kaolinīta, gan karbonātu relatīvām daudzumu atšķirībām pētītajos Latvijas mālos [2]. Kupravas mālos (1.att,1) rentgena fāžu analīze neuzrāda kaolinīta klātbūtni. Apriķu un Nīcgales mālos savukārt ir lielāks kalcīta, bet mazāks dolomīta saturs, par ko liecina ne vien rentgena fāžu analīze, bet arī ķīmiskais sastāvs (3.tab.)

Mālu uzpūšanās koeficients ir atkarīgs no keramzīta iegūšanas temperatūras režīma (2.att.). Noteicošā loma ir maksimālajai apdedzināšanas temperatūrai. Apriķu mālu gadījumā ievērojami lielāks uzpūšanās koeficients granulām ir tajā gadījumā, kad tie pārvietoti krāsnī ar 1150⁰C temperatūru neatkarīgi no sākotnējās uzkaršēšanas apstākļiem. Visos šajos gadījumos māli uzpūšas ievērojami vairāk. Uzpūšanās koeficientu ietekmē arī sākotnējā uzkaršēšanas temperatūra. Optimāla tā ir 600 līdz 700⁰C atkarībā no procesa beigu temperatūras. Līdzīgi rezultāti iegūti arī citu pētīto atradņu māliem. Mainās tikai optimālā sākuma temperatūra, kas ir atkarīga no mālu ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva.



1.att. Pētīto mālu fāžu sastāvs: 1 – Kupravas māli; 2 – Apriķu māli, 3 – Nīcgales māli; 4 – Prometeja māli. Apzīmējumi: I-illits, K-kaolinīts, Q-kvarcs, C-kalcīts, D-dolomīts

Fig.1. Phase composition of investigated clays: 1 – clay deposit Kuprava; 2 – clay deposit Apriki; 3 – clay deposit Nicgale; 4 – clay deposit Prometejs. Legend: I – illite; K – kaolinite; Q – quartz; C – calcite; D - dolomite

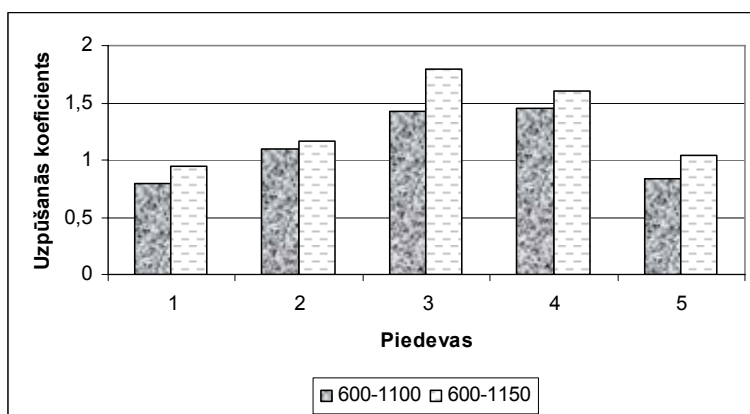


2.att. Apriķu mālu uzpūšanās dažādos apdedzināšanas režīmos ar 2 masas % eļļas piedevu : **a** – maksimālā temperatūra 1100°C; **b** – maksimālā temperatūra 1150°C.

Fig.2. Expanding of clay deposit Apriki by additive of 2 wt% of oil by various firing conditions: **a** – finish temperature 1100°C; **b** – finish temperature 1150°C

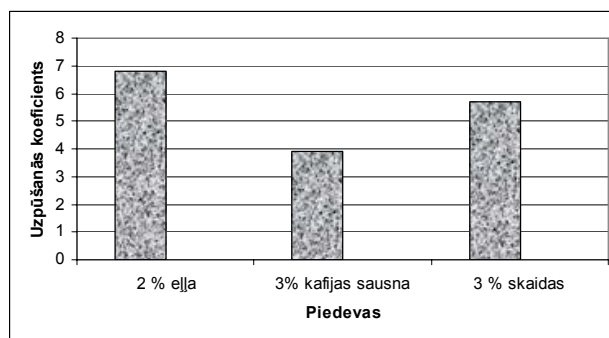
Mālu uzpūšanās koeficientu ietekmē arī izmantoto piedevu veids un daudzums (3.att.). Kupravas māli vislielāko uzpūšanās koeficientu dod ar 2 % eļļas piedevu. Palielinot pievienotās eļļas daudzumu līdz 3 %, uzpūšanās koeficients ir nedaudz mazāks. Koksnes pulēšanas putekļu ietekme uz mālu uzpūšanos ir niecīga. Ja maksimālā apdedzināšanas beigu temperatūra ir 1100°C, granulas sarūk, nevis uzpūšas, ja māliem pievienots 1 masas % šo putekļu. Palielinot putekļu daudzumu līdz 3 masas %, Kupravas mālu uzpūšanās koeficients arī ir niecīgs.

Apdedzinot Apriķu mālus režīmā 600 – 1150°C (4.att.), vislielākais uzpūšanās koeficients ir māliem ar 2 % eļļas piedevu 6,59. Arī kafijas sausnas piedeva dod vērā ņemamu uzpūšanās koeficientu – 3,93.



3.att. Dažādu piedevu un maksimālo apdedzināšanas beigu temperatūru ietekme uz Kupravas mālu uzpūšanos: 1- Kupravas māli bez piedevām; 2 – 3 masas % zāģu skaidas; 3 - 2 % eļļas; 4 – 3 % eļļa; 5 – 1 % koksnes pulēšanas putekļi.

Fig.3. Influence of various additive and finish firing temperature on expanding of clay Kuprava: 1 – without additive; 2 – 3wt% of saw dust; 3 – 2 wt% of oil; 4 – 3 wt% of oil; 5 – 1wt% of wood polishing dust

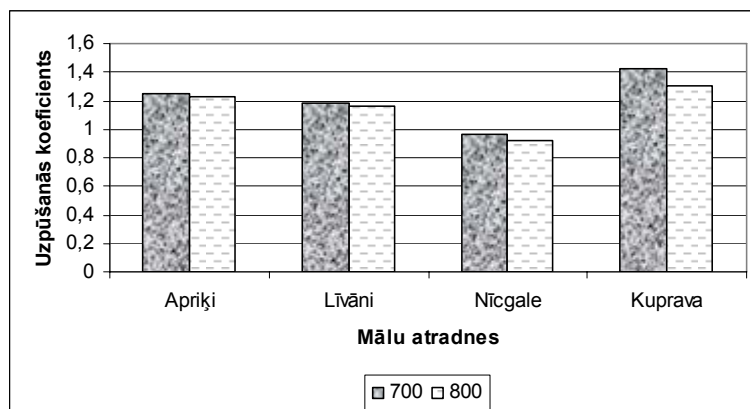


4.att. Dažādu piedevu ietekme uz Apriķu mālu uzpūšanās koeficientu (600 – 1150⁰C)

Fig.4. Influence of various additive on the expanding coefficient of clay Apriķi (600 – 1150⁰C)

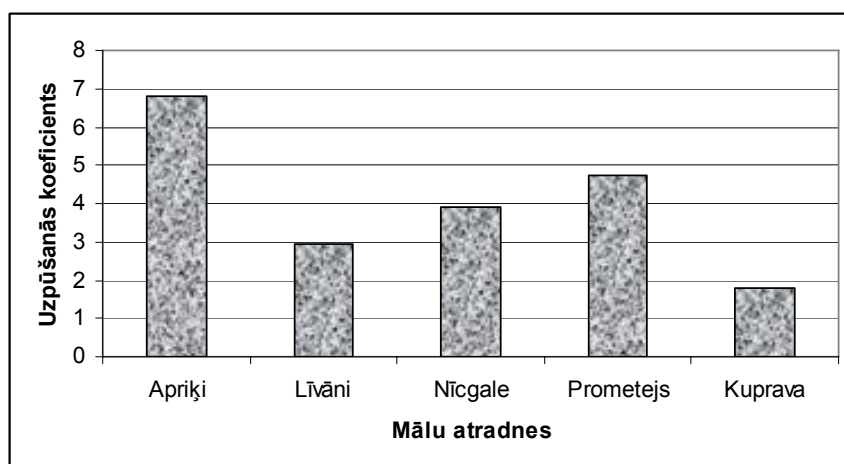
Salīdzinot dažādu atradņu pētīto mālu granulas ar vienādām piedevām un vienādos apdedzināšanas temperatūru režīmos, redzam, ka to uzpūšanās koeficienti ievērojami atšķiras. Ja apdedzināšanas beigu temperatūra ir 1100⁰C un piedeva 2 % eļļas (5.att.), nevienu mālu uzpūšanās koeficients nepārsniedz 1,4, bet uzkaršējot granulas sākotnēji līdz 800⁰C, to uzpūšanās koeficients ir pat mazāks nekā uzkaršējot granulas sākotnēji līdz 700⁰C temperatūrai. Nīcgales māli šajos apdedzināšanas režīmos vispār neuzpūšas. Salīdzinot šo minēto mālu ķīmiskos sastāvus (3.tab.) redzam, ka uzpūšanās koeficients ir atkarīgs no Fe₂O₃ satura mālos. Vismazākais tas ir Nīcgales mālos un šiem māliem apskatītajos apdedzināšanas režīmos ir vismazākais uzpūšanās koeficients.

Šo pašu mālu uzpūšanās salīdzināta arī apdedzinot granulas 1150⁰C beigu temperatūrā (6.att.). Uzpūšanās koeficients visos gadījumos ir ievērojami lielāks nekā gadījumā, kad apdedzināšanas beigu temperatūra ir 1100⁰C. Mainījies dažādu mālu uzpūšanās koeficientu savstarpējā attiecība. Vislielākais uzpūšanās koeficients ir Apriķu mālu granulām, bet vismazākais – Kupravas mālu granulām. Liels ir arī Nīcgales un Prometeja mālu granulu uzpūšanās koeficients attiecīgi 3,95 un 4,73, bet ja beigu apdedzināšanas temperatūra ir 1100⁰C, Nīcgales mālu granulas vispār neuzpūšas. 1100⁰C temperatūrā apdedzinātās Nīcgales mālu granulas vēl nav piroplastiskā stāvoklī, kam, acīm redzot, jānodrošina mālu šūnainās struktūras veidošanās.



5.att. Uzpūšanās koeficients dažādu atradņu māliem ar 2 masas % eļļas piedevu. Beigu apdedzināšanas temperatūra 1100°C.

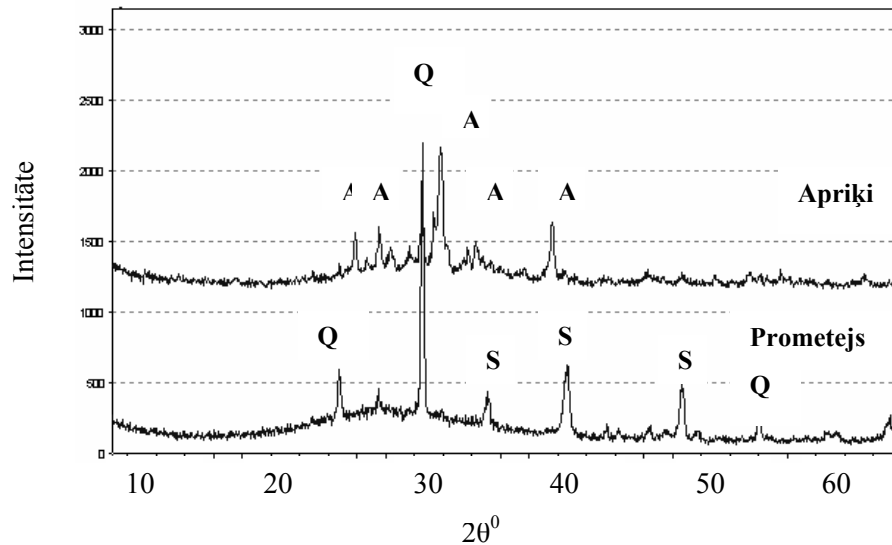
Fig.5. Expanding coefficient of various clay by additive of 2 wt% oil. Finish firing temperature 1100°C



6.att. Uzpūšanās koeficients dažādu atradņu māliem ar 2 % eļļas piedevu. Apdedzināšanas režīms: lēna uzkaršēšana līdz 600°C, beigu temperatūra 1150°C.

Fig.6. Expanding coefficient of various clay by additive of 2 wt% oil. Firing conditions: slow heating to 600°C, finish temperature 1150°C

Rentgena fāžu analīze granulām, kas apdedzinātas 1150°C (7.att.) rāda, ka Apriķu un Prometeja mālos pēc termiskās apstrādes izveidojušās atšķirīgas kristāliskās fāzes. Apdedzinot Apriķu mālus, tajos ir izveidojies anortīts, jo tajos pēc ķīmiskās analīzes rezultātiem ir liels CaO saturs – 11,30 %. Savukārt Prometeja mālos, kuros CaO saturs ir divas reizes mazāks - tikai 5,70 %, no jauna izveidojusies kristāliskā fāze ir špinelis. Tā kā abi šie minētie savienojumi piroplastiskā stāvoklī pāriet dažādās temperatūrās, tad 1150°C temperatūrā šīs piroplastiskās fāzes ir ar atšķirīgu viskozitāti. Rezultātā Apriķu mālos, kuros ir izveidojies anortīts ar ievērojami zemāku mīkstapšanas temperatūru, granulū uzpūšanās koeficients ir ievērojami lielāks nekā Prometeja māliem, kuru sastāvā pēc apdedzināšanas ir izveidojies špinelis ar ievērojami augstāku mīkstapšanas temperatūru.



7.att. 1150^oC temperatūrā apdedzinātu Apriķu un Prometeja mālu granulu rentgena fāžu analīze: A – anortīts; Q – kvarcs; S – špinelis.

Fig.7. Phase composition of clay granules deposits Apriķi and Prometejs fired at temperature 1150^oC

Analizējot darba gaitā iegūtos rezultātus redzams, ka keramzīta iegūšana ir atkarīga no daudziem faktoriem. Vispirms jau tas ir mālu ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs. Pētītie māli ir hidrovizlu māli, bet dažos rentgena fāžu analīzē uzrāda arī nelielu kaolinīta daudzumu. Ķīmiskā analīzē uzrāda dažādu Fe₂O₃ saturu. Lielākais tas ir Prometeja mālos, bet mazākais Nīcgales mālos. Ļoti atšķirīgs ir arī CaO saturs no 11,30 % Apriķu mālos līdz 3,29 % Kupravas mālos. Literatūrā [3] norādītie Fe₂O₃ un CaO pieļaujamie (CaO ≤ 5-6%) vai nepieciešamie (Fe₂O₃ 6-9%) daudzumi mūsu iegūto rezultātu izvērtējumā nav noteicošie. Apriķu mālos CaO/Fe₂O₃ attiecība ir 1,58, bet Prometeja mālos šī attiecība ir 0,55, bet abi māli ar vienām un tām pašām piedevām un vienādos tehnoloģiskos apstākļos uzpūšas vislabāk. Svarīga nozīme ir arī piedevām, kas nodrošina nepieciešamo oglekļa daudzumu, kurš veicina Fe₂O₃ reducēšanu par FeO un šādu piedevu daudzumam. Vislabāko rezultātu dod piedevas, kuras strauji sadeg attiecīgajā izvēlētajā beigu temperatūrā. No darbā izmantotajām piedevām tā ir eļļa. Ja mālos nav pietiekošā daudzumā Fe₂O₃, tad nepieciešams izmantot Fe₂O₃ saturošas piedevas. Tehnoloģiskajā ziņā, kā redzams no pētījumiem, svarīga ir pirmās stadijas temperatūra un ātrās apdedzināšanas maksimālā temperatūra.

Literatūra

1. Kuršs V., Stinkule A. Latvijas derīgie izrakteņi. – Rīga:LU, 1997. – 199 lpp.
2. Švinka V., Lindiņa L. Latvijas mālu mineraloģiskais sastāvs un to termokīmiskās pārvērtības // Latvijas ķīmijas žurnāls. – Nr.3 (1994), 295.-303.lpp.
3. I.I.Morozs. Celtniecības keramikas tehnoloģija. – Kijeva: Augstskola, 1972.- 413 lpp (krievu val.)

Laimonis Bidermanis leading researcher, Dr.ing.

Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Rīga, LV-1048,Latvia
Phone +37167089217, Fax: +37167615765.

Visvaldis Svinka, assoc.prof. Dr.hab.ing. **Ruta Svinka** leading researcher, Dr.ing.

Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Rīga, LV-1048,Latvia
Phone +371 67615560, Fax: +371 67615765. E-mail: svinka@ktf.rtu.lv

Inta Timma, researcher

Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048, Latvia
Phone +371 67089249, Fax: +371 67615765, E-Mail: dekanāts@ktf.rtu.lv

Lauma Lindina, researcher, Dr.ing.

Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048, Latvia
Phone +371 67615560, Fax: +371 67615765.

Andris Cimmers leading researcher, Dr.ing.

Riga Technical University, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry,
Azenes str.14/24, Riga, LV-1048, Latvia
Phone +371 67615560, Fax: +371 67615765. E-mail: cimmers@ktf.rtu.lv

L.Bidermanis, V.Švinka, R.Švinka, I.Timma, L.Lindiņa, A.Cimmers. Mālu izejvielu novērtējums šūnainās keramikas iegūšanai.

Pētītie Latvijas kvartāra un devona ģeoloģisko periodu māli ir noderīgi šūnu keramikas - keramzīta ražošanai. Atkarībā no pētīto mālu ķīmiskā sastāva, tehnoloģiskās iespējas iegūt keramzītu ir atšķirīgas. Ķīmiskā sastāva ziņā svarīgākais ir dzelzs oksīda un kalcija oksīda saturs. Fe_2O_3 rada iespēju notikt reducēšanās procesam, bet papildus oglekli saturošu savienojumu klātbūtne pastiprina šo procesu. Galvenais faktors, kas nosaka keramzīta iegūšanas tehnoloģiskos parametrus, ir augsttemperatūras fāzes, kuras veidojas mālos ātrās apdedzināšanas rezultātā noteiktā temperatūrā. Savukārt svarīga nozīme ir šo augsttemperatūras fāžu viskozitātei, jo tā nodrošina gan poru veidošanos Fe_2O_3 reducēšanā, O_2 izdalīšanās un CO veidošanās rezultātā, gan granulu apvalka saglabāšanos. Tāpēc noderīgākie keramzīta ražošanai ir māli, kuros augsttemperatūras reakciju rezultātā veidojas anortīts. Veikto pētījumu rezultātā konstatēts, ka no šiem viedokļiem keramzīta ražošanai vispiemērotākie ir kvartāra perioda Apriķu māli ar 2% eļļas piedevu, kas dod vislielāko uzpūšanās koeficientu, ja granulas lēni uzkaras līdz $600^{\circ}C$ temperatūrai un pēc tam pārvietotas $1150^{\circ}C$ temperatūrā.

L.Bidermanis, V.Svinka, R.Svinka, I.Timma, L.Lindina, A.Cimmers. Assessment clayly raw materials for obtaining of honeycomb ceramic.

Investigated Latvian Quaternary and Devonian clays are suitable for obtaining of honeycomb ceramic (expanded clay ceramic). Technological possibility to obtain expanded clay ceramic is different by considering of different chemical composition of investigated raw clays. Content of iron and calcium oxides is more significant. Reduction process is possible thanks content of Fe_2O_3 , but in addition presence of carbon containing composition intensify this process. The main factor for determination of technological parameters is the high temperature phases which form in clay by fast firing at fixed temperature. Viscosity of these high temperature phases has significant role because provide pores formation in result of reduction Fe_2O_3 and formation of CO and maintenance of granules shell. More suitable for production of expanded clay ceramic are clays in which forms anorthite at high temperature. In result of these investigations there are established that Quaternary clay of deposit Apriki is the best for production of honeycomb ceramic. By slow heating to $600^{\circ}C$ of clay by additive of 2 wt% of oil and by following displacement at temperature $1150^{\circ}C$ the expanding coefficient is the largest.

Л.Бидерманис, В.Швинка, Р.Швинкаб И.Тымма, Л.Линдия, А.Циммерс. Оценка глинистого сырья для получения керамзита.

Исследованные четвертичные и девонские глины Латвии пригодны для производства керамзита. В зависимости от химического состава исследованных глин технологические возможности получения керамзита отличаются. Наиболее важную роль играет количество оксидов железа и кальция. Оксид железа создает возможность протекания восстановительного процесса, а дополнительное наличие углеродсодержащих соединений усиливает этот процесс. Основным фактором, определяющим технологические параметры получения керамзита, являются высокотемпературные фазы, образующиеся в глинах при скоростном обжиге при определенной температуре. Важную роль играет вязкость этих фаз, так как она обеспечивает образование пор в результате восстановления оксида железа и образования CO и кислорода и сохранение оболочки гранул. Наиболее пригодными являются глины, в которых в результате высокотемпературных реакций образуется анортит. По этим соображениям наиболее пригодными являются глины месторождения Априки с добавкой 2 вес.% масла, дающие наибольший коэффициент вспучивания, если гранулы медленно нагреты до температуры $600^{\circ}C$ и потом перемещены при температуре $1150^{\circ}C$.

