

SUKEPUSIOS KERAMIKOS IŠ DYSNOS RADIMVIETĖS MOLIO IR LIESINANČIŲ PRIEDŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

Jolanta Prancevičienė¹, Valdas Balkevičius²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Termoizoliacijos institutas

El. paštas: ¹eglaina@gmail.com; ²valdas.balkevicius@termo.vgtu.lt

Anotacija. Perdirbti mineralinės vatos centrifugavimo atliekas yra esminga problema. Darbe pateikti tyrimo rezultatai rodo, kad sukepusi keramika iš lengvai lydantiesiems molio ir mineralinės vatos centrifugavimo atliekų yra perspektyvus būdas mineralinės vatos atliekų naudojimui spręsti. Tiriamosios sistemos savybių tyrimai parodė, kad į lengvai lydantį molį pridėjus 20 % šių atliekų, gauta sukepusi keramika. Nustatyta, kad išdegus bandinius esant 1040 °C temperatūrai, tokios keramikos įmirškio vertė yra 2,02 %, tankis – 2169 kg/m³. Dilatometrinių tyrimų rezultatai parodė, kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus liesinančio priedo – 20 % mineralinės vatos centrifugavimo atliekų, ilgio pokytis, esant 1070 °C temperatūrai, sumažėjo nuo 2,8 % iki 1,4 %.

Reikšminiai žodžiai: sukepusi keramika, mineralinės vatos centrifugavimo atliekos.

Įvadas

Lietuvos Respublikos atliekų įstatymas nustato bendruosius atliekų prevencijos, apskaitos, surinkimo, rūšiavimo, saugojimo, vežimo, naudojimo, šalinimo reikalavimus, kad būtų išvengta jų neigiamo poveikio aplinkai ir žmonių sveikatai. Įmonės, kurių ūkinėje-komercinėje veikloje susidaro atliekų ir kurios naudoja, šalina ar kitaip tvarko atliekas, turi imtis visų galimų ir ekonomiškai pateisinamų priemonių jų kiekiui bei kenksmingam poveikiui žmonių sveikatai ir aplinkai mažinti. Įstatymai pateikia nemažai prioritetų, kurių privalo laikytis šios įmonės. Vienas iš tokių prioritetų – sunaudoti susidariusias atliekas ir gauti iš jų vartojamąją vertę turinčius gaminius.

Pastaraisiais metais atliekomis, kuriose yra daugiau kaip 40 % SiO₂, naudoti ir perdirbti skiriama pakankamai daug dėmesio. Literatūroje pateikti duomenys rodo, kad tokios atliekos gali būti pasitelkiamos kaip įvairių molio priedai, taip pat betonai ir skiediniai (Matteucci *et al.* 2002; Luz *et al.* 2007; Tucci *et al.* 2004, 2007; Balkyavichus *et al.* 2003, 2007; Topçu *et al.* 2004; Park *et al.* 2004).

Kita atliekų rūšis – tai mineralinės vatos gamybos atliekos, kuriose SiO₂ kiekis daug mažesnis (Jensen 1982; Holdbek 1981; Nefedova 2003; Eidukevičius *et al.* 2003, 2004). Mineralinės vatos gamybos atliekos – tai silikatinė SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO sistema. Mineralinės vatos atliekas sudaro neišplaušinto lydalo gabaliukai (centrifugavi-

mo atliekos) ir produkcijos gamybos atliekos (plaušinės mineralinės vatos atliekos) (Eidukevičius *et al.* 2003, 2004).

Pagrindinė tyrimų kryptis mineralinės vatos atliekų naudojimo problemai spręsti nukreipta jų briketavimo technologijoms kurti ir tobulinti, o šių tyrimų rezultatai yra patentuoti (Jensen 1982; Holdbek 1981; Nefedova 2003). Nurodoma, kad atliekos gali būti surišamos hidrauliniu rišikliu – portlandcemenčiu arba skystuoju stiklu (Holdbek 1981; Nefedova 2003). Pastaraisiais metais pradėti tyrimai siekiant išaiškinti kompozitinės sistemos, sudarytos iš lengvai lydžių ilitinių molio ir plaušinių mineralinės vatos atliekų, ypatumus (Balkevičius *et al.* 2007; Eidukevičius *et al.* 2003, 2004). Tirta kompozitinė sistema iš lengvai lydžiojo ilitinio molio, cemento dulkių, dolomito ir plaušinių mineralinės vatos atliekų (Balkevičius *et al.* 2007). Nustatyta, kad norint išvengti laisvojo CaO ir MgO susidarymo kaitinant, būtina mažinti dolomito kiekį. Tyrimų rezultatų analizė parodė, kad perspektyvi mineralinės vatos lydalo išplaušimo metu susidarančių centrifugavimo atliekų (toliau – MVCF atliekos) naudojimo sritis – sukepusių keraminių gaminių iš lengvai lydžių ilitinių molio gamyba, tačiau tam būtina atlikti išsamesnius tyrimus.

Šio darbo tikslas – ištirti sukepusios keramikos iš lengvai lydžiojo ilitinio molio ir liesinančio komponento – mineralinės vatos centrifugavimo atliekų (MVCF atliekos) savybes.

1 lentelė. Žaliavų cheminė sudėtis**Table 1.** Chemical composition of raw materials

Žaliavos pavadinimas	Cheminė sudėtis, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	K. n.*
Dynos radimvietės molis	51,80	18,43	7,17	4,70	3,27	4,00	9,33
MVCF atliekos	42,50	16,30	6,50	16,50	12,50	2,80	2,90
Smėlis	90,40	4,00	0,65	–	–	1,39	3,56

* K. n. – kaitinimo nuostoliai.

2 lentelė. Modelinių formavimo mišinių sudėtys**Table 2.** Compositions of modeling mold mixtures

Bandinių serija	Molio kiekis, %	Smėlio kiekis, %	MVCF atliekų kiekis, %
DM	100	–	–
D1	80	–	20
D2	80	20	–

Tyrimo metodai

Tyrimams naudotų žaliavų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Dynos radimvietės molis išdžiovintas iki pastovios masės esant 105±5 °C temperatūrai neventiliuojamoje džiovykloje. Išdžiovintas molis sumaltas statgirnėse ir išsijotas per 1,0 mm sieta.

Tyrimams naudotas smėlis išdžiovintas esant 105±5 °C temperatūrai iki pastovios masės neventiliuojamoje džiovykloje. MVCF atliekos iškaitintos esant 500 °C temperatūrai. Išdžiovintas smėlis ir iškaitintos MVCF atliekos išsijotos per 2,0 mm sieta.

Tyrimams naudotų modelinių formavimo mišinių sudėtis pateikta 2 lentelėje. Lyginamiesiems tyrimams paruošta formavimo masė iš Dynos radimvietės molio.

Suformuoti bandiniai (50×50×50 mm) išdžiovinti esant natūralioms laboratorinėms sąlygoms. Tada bandiniai buvo išdžiovinti esant 105±5 °C temperatūrai iki pastovios masės.

Bandinių deformacijai įvertinti suformuoti tam tikri įspaudai. Išmatavus atstumus tarp įspaudų išdžiovintame ir išdegtame bandinyje, buvo apskaičiuotas džiūstamasis ($S_{dž}$) ir degamasis (S_d) susitraukimas pagal formules:

$$S_{dž} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S_d = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

čia l_0 – nedžiovinto bandinio tarp įspaudų atstumas, mm;
 l_1 – išdžiovinto bandinio tarp įspaudų atstumas, mm;
 l_2 – išdegtą bandinio tarp įspaudų atstumas, mm.

Paruošti bandiniai išdegti esant 950 °C, 1000 °C, 1040 °C ir 1060 °C temperatūrai. Išdegti ir išdžiovinti bandiniai buvo sveriami, išmatuotas jų aukštis, plotis ir ilgis.

Išdžiovintų bei išdegtųjų bandinių ultragarsiai tyrimai atlikti aparatu PUNDIT-7, vandens įmirkis nustatytas pagal LST EN 771-1.

Išdegtųjų bandinių rentgenografinė analizė atlikta rentgenodifraktometru DPOH-7, fazinė sudėtis identifiukuota remiantis etaloninių duomenų ASTM kartoteka.

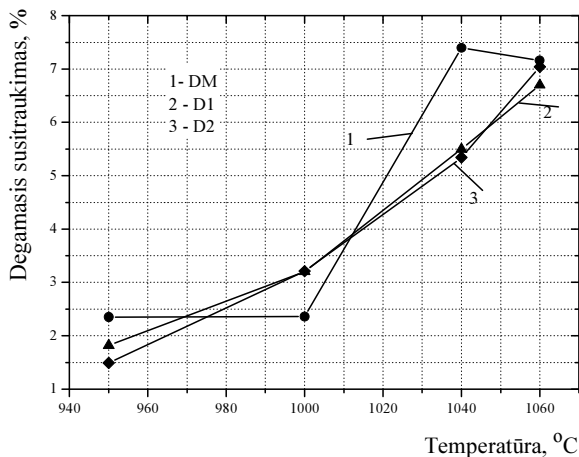
Dilatometriniai tyrimai atlikti dilatometru Linsis L76, temperatūros kėlimo sparta 2 °C/min, bandiniai kaitinti iki 1070 °C temperatūros, tyrimo aplinka – oras.

Eksperimentų rezultatai

Lietuvoje randama vidutinio plastiškumo ir labai plastiško molio, iš tokio molio suformuoti bandiniai sunkiai džiūsta, džiūdami sutrūkinėja, dėl to riebusis molis liesinamas smėliu, šamotu ir kitokiais priedais (Mačiulaitis *et al.* 2007). Atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad formavimo mišinio sudėtyje esantys liesinantys priedai mažina bandinių džiūstamąjį susitraukimą. Tyrimo rezultatai rodo, kad Dynos radimvietės molio džiūstamasis susitraukimas – 6,7 %. Nustatyta, kad į molį pridėjus liesinančio priedo – smėlio, ši džiūstamojo susitraukimo vertė sumažėjo iki 6,37 %, o pridėjus liesinančio priedo – MVCF atliekų, džiūstamojo susitraukimo vertė sumažėjo nuo 6,7 % iki 5,99 %.

Degamojo susitraukimo duomenų analizė rodo, kad D1 ir D2 serijos bandiniai degdami (temperatūrų intervale nuo 950 °C iki 1060 °C) traukiasi tolygiai, degamojo susitraukimo vertės beveik nesiskiria (1 pav.). Nustatyta,

kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus liesinantį priedą – 20 % MVCF atliekų (D1), degamojo susitraukimo vertė, esant didžiausiai degimo temperatūrai (1060 °C), sudaro 6,7 %. Lyginamoji duomenų analizė parodė, kad ši vertė beveik nesiskiria nuo nustatytos D2 bandinių serijos degamojo susitraukimo vertės, o DM serijos bandinių atveju degamojo susitraukimo vertė padidėja labai nedaug – nuo 6,70 %, iki 7,16 % (1 pav.).



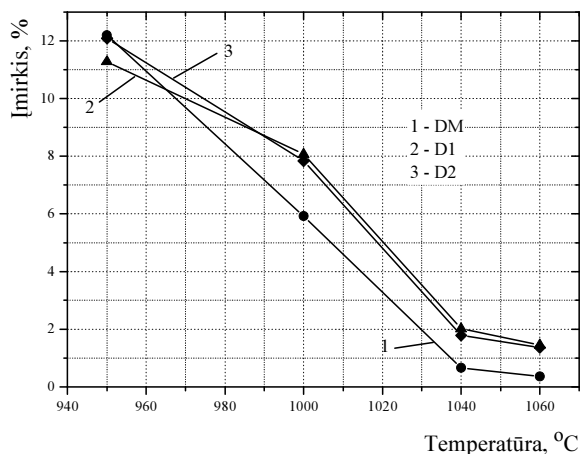
1 pav. Bandinių DM, D1 ir D2 degamojo susitraukimo tyrimo duomenys
Fig. 1. Data of burning deformation test for samples DM, D1 and D2

Atlikti sukepusio keraminio kūno, gauto išdegus bandinius D1 ir D2 temperatūrų intervale nuo 950 °C iki 1060 °C, savybių tyrimai.

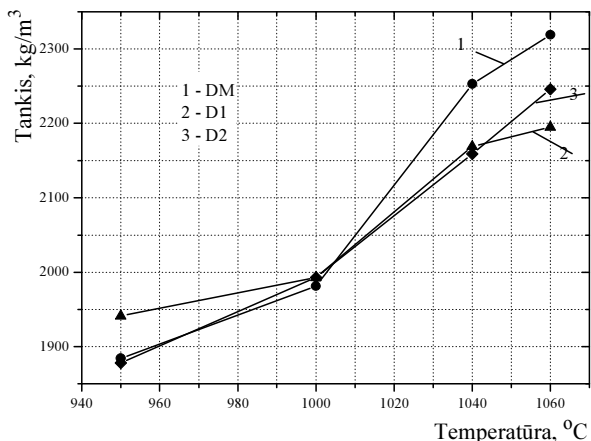
Išanalizavę išdegtųjų bandinių serijos D1 ir D2 tyrimų duomenis matome, kad vandens įmirkio vertės beveik nesiskiria (2 pav.). Nustatyta, kad į molį pridėjus liesinančio priedo MVCF atliekų įmirkio vertė, mažesnė kaip 2,0 %, pasiekama bandinį išdegus esant 1040 °C temperatūrai. Ištyrus D2 serijos bandinius, išdegtus esant 1060 °C temperatūrai, nustatyta, kad įmirkio vertė sumažėjo labai nedaug – nuo 1,78 % iki 1,37 % (2 pav., bandiniai D1 ir D2).

Bandinių serijų D1, D2 ir DM tankio tyrimo duomenys pateikti 3 pav. Ištyrus D1 serijos bandinius nustatyta, kad vidutinio tankio, gauto išdegus bandinius esant 1000 °C temperatūrai, vertė yra 1993 kg/m³. Išdegus bandinius 1040 °C temperatūroje, vidutinis tankis padidėja nuo 1993 kg/m³ iki 2169 kg/m³. Lyginamoji tyrimo duomenų analizė parodė, kad bandinių serijų D1, D2 ir DM vidutinio tankio vertės, išdegus bandinius esant 1000 °C temperatūrai, beveik nesiskiria. Tankio pokyčio kaita pakinta bandinius degant esant aukštesnei kaip 1040 °C temperatūrai. Nustatyta, kad D1 serijos bandinių, išdegtų esant 1060 °C temperatūrai, vidutinio tankio vertė padidė-

ja nuo 2169 kg/m³ iki 2195 kg/m³, o bandinių serijos D2 vidutinio tankio vertė padidėja nuo 2159 kg/m³ iki 2246 kg/m³ (3 pav.).



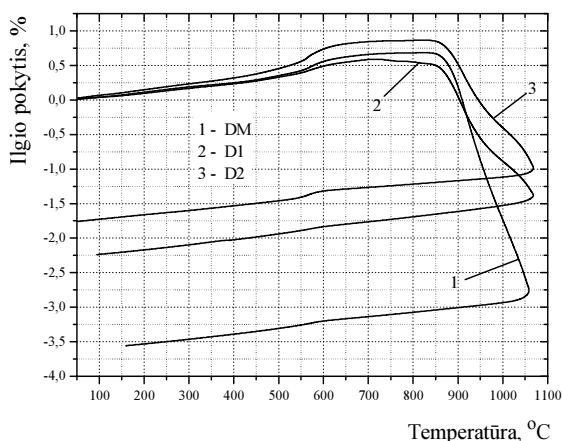
2 pav. Bandinių DM, D1 ir D2 įmirkio (po 24 h) tyrimo duomenys
Fig. 2. Data of water absorption test for samples DM, D1 and D2



3 pav. Bandinių DM, D1 ir D2 tankio tyrimo duomenys
Fig. 3. Data of volume test for samples DM, D1 and D2

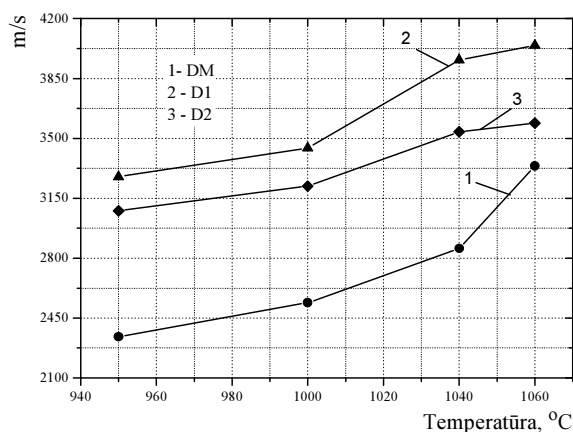
Bandinių serijos D1, D2 ir DM ištirtos dilatometriškai ir ultragarso impulso greičio tyrimo metodais. Tyrimų rezultatai pateikti 4 pav. ir 5 pav.

Dilatometrinių tyrimų duomenų analizė parodė, kad bandinių serijos D1 skystosios fazės susidarymo pradžia, kaip ir bandinių serijos iš Dysnos radimvietės molio (DM), charakterizuojama staigiu tiriamo bandinio ilgio pokyčiu esant 850 °C temperatūrai (4 pav.).



4 pav. Bandinių DM, D1 ir D2 dilatometrinių tyrimų duomenys

Fig. 4. Dilatometric data for samples DM, D1 and D2



5 pav. Bandinių DM, D1 ir D2 ultragarso impulso sklaidimo greičio tyrimo duomenys

Fig. 5. Data of ultrasound test for sample DM, D1 ir D2

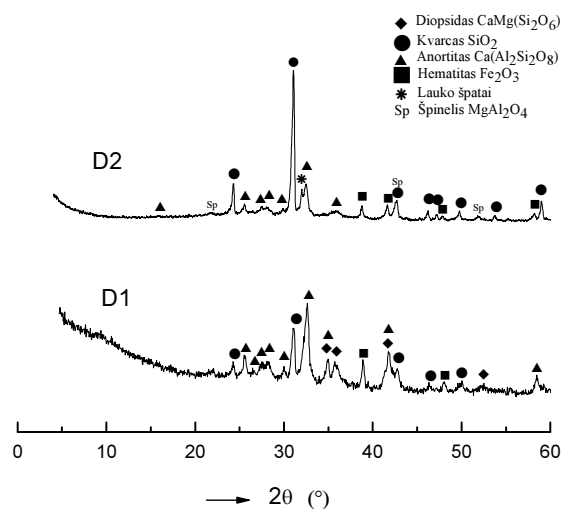
Nustatyta, kad į molį pridėjus 20 % MVCF atliekų, ilgio pokyčio vertė, esant 1070 °C temperatūrai, sumažėja nuo 2,8 % (sudėtis DM) iki 1,4 % (sudėtis D1) (4 pav.). Lyginamoji bandinių serijos D1 ir D2 dilatometrinių tyrimo duomenų analizė parodė, kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus liesinančio komponento – 20 % smėlio, skystosios fazės susidarymo pradžios temperatūra nepakinta.

Bandinių seriją DM ir D1 ištyrus ultragarso impulso greičio tyrimo metodu nustatyta, kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus 20 % MVCF atliekų, ultragarso impulso greičio vertė padidėja nuo 3338 m/s iki 4043 m/s.

Bandinių serijos D1 ir D2 lyginamoji dilatometrinių ir ultragarso impulso greičio tyrimo duomenų analizė parodė, kad sukepimo proceso kaita temperatūrų intervale nuo 950 °C iki 1060 °C praktiškai nesiskiria (4 pav. ir 5 pav.). Nustatyta, kad į Dysnos radimvietės molį pridė-

jus 20 % smėlio, bandinių išdegtų esant 1060 °C temperatūrai, ultragarso impulso greitis sumažėja nuo 4043 m/s iki 3589 m/s (5 pav., sudėtys D1 ir D2).

Rentgenografiniais tyrimo metodais ištirti bandiniai, kuriuose naudota liesinančių priedų – 20 % MVCF atliekų (sudėtis D1) ir 20 % smėlio (sudėtis D2). Tyrimo rezultatai pateikti 6 paveiksle. Tyrimų duomenys rodo, kad D1 bandinius išdegtus esant 1070 °C temperatūrai, kristalizuojasi anortitas $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, diopsidas $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, hematitas Fe_2O_3 , kvarcas, o esant šiai temperatūrai išdegtus D2 bandinius kristalizuojasi anortitas $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, špinelis MgAl_2O_4 , hematitas Fe_2O_3 , lauko špatai, kvarcas.



6 pav. Bandinių rentgenografinių tyrimų duomenys

Fig. 6. XRD data for samples D1 and D2

Išvados

1. Tyrimo duomenų analizė parodė, kad į formavimo mišinį, kurio pagrindinis komponentas yra lengvai lydus Dysnos radimvietės molis, pridėjus 20 % mineralinės vatos centrifugavimo atliekų ir išdegtus bandinius esant 1040 °C temperatūrai, gauta sukepusi keramika, kurios įmirkio vertė – 2,02 %, tankis – 2169 kg/m^3 .

2. Dilatometrinių tyrimų rezultatai parodė, kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus liesinančio komponento – 20 % mineralinės vatos centrifugavimo atliekų, ilgio pokytis, esant 1070 °C temperatūrai, sumažėjo nuo 2,8 % iki 1,4 %.

3. Nustatyta, kad į Dysnos radimvietės molį pridėjus liesinančio komponento – 20 % mineralinės vatos centrifugavimo atliekų, bandinių, išdegtų, esant 1060 °C temperatūrai, ultragarso impulso greitis padidėja nuo 3338 m/s iki 4043 m/s.

Padėka

Dėkojame Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui, skyrusiam šiam darbui paramą.

Literatūra

- Balkevičius, V.; Christauskas, J.; Gailius, A.; Špokauskas, A.; Siaurys, V. 2007. Analysis of some properties of model system from low-melting illite clay and fibrous mineral wool waste, *Material Science-Poland* 25(1): 209–217.
- Balkyavichus, V.; Valyukyavichus, Ch.; Špokauskas, A.; Laukaitis, A.; Pyatrikaitis, F. 2003. Sinterability of low-melting illite-bearing clays, *Glass and Ceramics* 60(5–6): 179–182.
- Eidukevičius, K.; Laukaitis, A.; Siaurys, V.; Lindberg, P. 2003. Briketų iš mineralinės vatos atliekų, molio, cemento dulkių, dolomito savybių tyrimas [Investigation (assessment) of briquettes properties made from mineral wool waste, clay, cement dust and dolomite necessary for recycling], iš *Silikatų technologija* [Silicate technology]: *Tarptautinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija“, įvykusios Kaune 2003 m. balandžio 24–25 d., pranešimų medžiaga*. Kaunas: Technologija, 138–143.
- Eidukevičius, K.; Balkevičius, V.; Siaurys, V.; Lindberg, P. 2004. Aukštaaluminatinės mineralinės vatos briketų panaudojimas mineralinės vatos gamyboje bei jų technologinių savybių tyrimas [The briquets of high-aluminate mineral wool used for mineral wool production and investigation of their technological properties], iš *Tarptautinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija“, įvykusios Kaune 2004 m. balandžio 21–22 d., pranešimų medžiaga*. Kaunas: Technologija, 113–118.
- ROCKWOOL INT. 1981 09 01. *Process for the production of mineral wool products*. Holdbek K. Int. Cl.³: C04B 35/14. *United states patent*, 4287142.
- ROCKWOOL INT. 1982 08 17. *Method of producing molten stone material in a cupola furnace*. Jensen, L. Int. Cl.³: C03C 13/00. *United States patent*, 4345035.
- Luz, A. P.; Ribeiro, S. 2007. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures, *Ceramics International* 33(5): 761–765.
- Mačiulaitis, R.; Žurauskienė, R. 2007. *Mažo poringumo statybinė keramika iš vietinių technogeninių žaliavų* [Low porosity building ceramics produced from local technogenic raw materials], Vilnius: Technika. 220 p. ISBN 978-9955-28-203-7.
- Matteucci, F.; Dondi, M.; Guarini, G. 2002. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Ceramics International* 28(8): 873–880.
- Tomskij politekhnicheskij universitet 2003 02 10. *Charge for production of mineral wool*. Nefedova, I. N.; Krashennikova, N. S.; Kosintsev, V. I.; Lotova, L. G.; Ehrdman, S. V. Int. Cl.³: C03C 6/10. *Russian Patent*, 2 234 473.
- Park, S. B.; Lee, B. Ch.; Kim, J. H. 2004. Studies on mechanical properties of concrete containing waste glass aggregate, *Cement and Concrete Research* 34(12): 2181–2189.
- Topçu, İ. B.; Canbaz, M. 2004. Properties of concrete containing waste glass, *Cement and Concrete Research* 34(2): 267–274.
- Tucci, A.; Esposito, L.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Rambaldi, E. 2004. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, *Journal of the European Ceramic Society* 24(1): 83–92.

Tucci, A.; Esposito, L.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Rambaldi, E. 2007. Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture, *Journal of the European Ceramic Society* 27(2–3): 1657–1663.

INVESTIGATION INTO THE PROPERTIES OF SINTERED CERAMICS FROM DYSNA CLAY AND NON-PLASTICS ADDITIVES

J. Prancevičienė, V. Balkevičius

Summary

Recycling mineral wool spinning waste represents a rather serious problem. The results of the present research show that the suggested sintering ceramics out of low melting illite clay and mineral wool spinning waste is a promising way for solving the problem of mineral wool waste utilization.

The conducted research into the properties of this compound has shown that by introducing 20 % of waste into low melting clay allows producing ceramic materials possessing the following parameters: value of absorption is equal to 2,2 %, density – 2169 kg/m³.

The data of dilatometric investigation have demonstrated that adding 20 % of MVCF component leads to reducing length from 2,8 % to 1,4 % at the temperature of 1070 °C.

Keywords: sintering ceramics, mineral wool spinning waste.