

Valsts Pētījumu Programma Nr.5

Zemes dzīļu resursi, to izpēte un izmantošanas tehnoloģijas

3. apakšprojekts

Jauni keramikas produkti un tehnoloģijas

1. posms (2010.06-2010.12)

**1. posma mērķis: izejmateriālu,
darba metodiku un tehnoloģiju
izstrāde augsttemperatūras
keramikas produktu ieguvei**

Mērķa realizācija ir veikta trīs galvenos posmos:

- ➔ kvartāra, juras un devona ģeoloģisko periodu mālu, kā arī karbonātus saturošo izejvielu un kvarca smilšu ieguve no to atrašanās vietām Latvijas teritorijā. Konkrētā apakšprojekta ietvaros primāri ir veikta šo izejvielu primārā sistematizācija, galvenokārt, atkarībā no to krājumu daudzuma un atrašanās vietas;
- ➔ iegūto izejvielu izpēte un novērtējums, kas ir realizēti diferencēti atkarībā no to iespējamās pielietošanas konkrēta produkta ieguvei;
- ➔ jaunu keramikas produktu un tehnoloģiju apzināšana, kuru izstrādei tiks pielietota konkrētā minerālā izejviela un motivēta tās pielietošana.

legūtie:

- **mālu paraugi** diferencētos dziļumos intervālā no 1m līdz 4m no to atrašanās vietām Latvijas teritorijā:

<u>Vidzeme</u>	Baikas	Pavāri	Planči	Skaņkalne	Tūja	
<u>Kurzeme</u>	Apriķi	Laža	Ceplīši (Lutriņi)	Prometejs	Strēļi	Ugāle
<u>Latgale</u>	Kuprava					

- **Kaļķakmens** – Kūmas atradne
- **Dolomīts** – Kranciema atradne, Aiviekste
- **Kvarca smiltis** – Skudras atradne, Bāles atradne

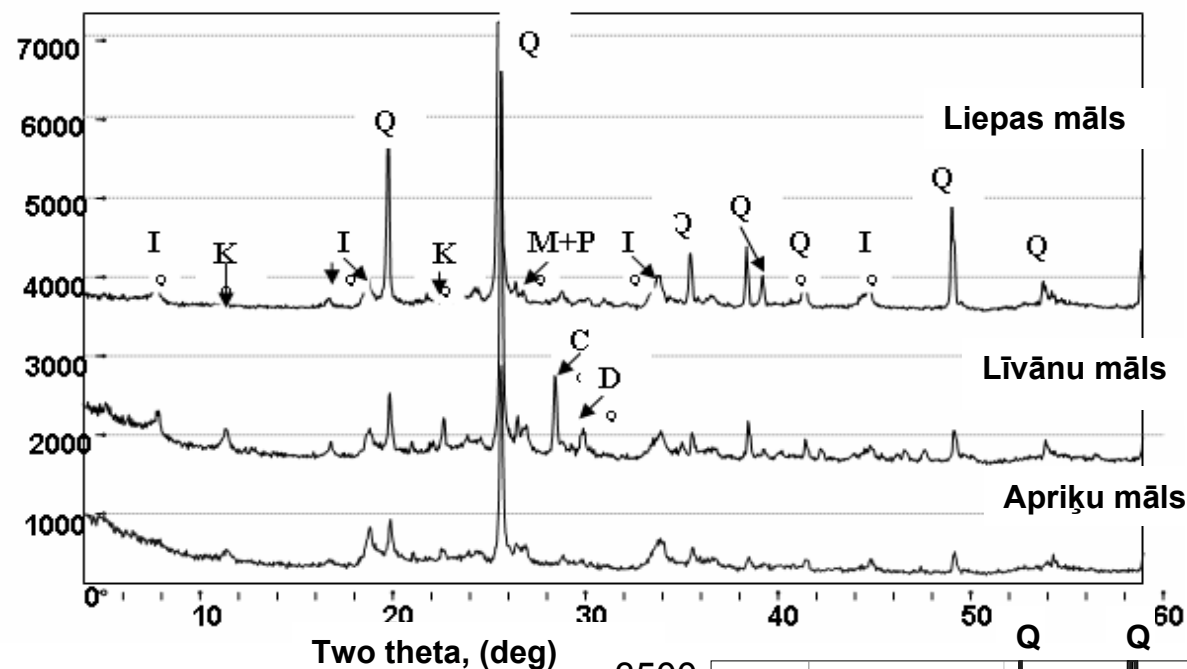
Minerālo izejvielu izpēte un novērtējums (izejas dati):

Māli – ķīmiskā, fāžu un granulometriskā analīze (frakcionēšana), diferenciāli termiskā analīze, keramiskās īpašības vismaz pie 3 dažādām temperatūrām;

Kvarca smiltis – ķīmiskā analīze;

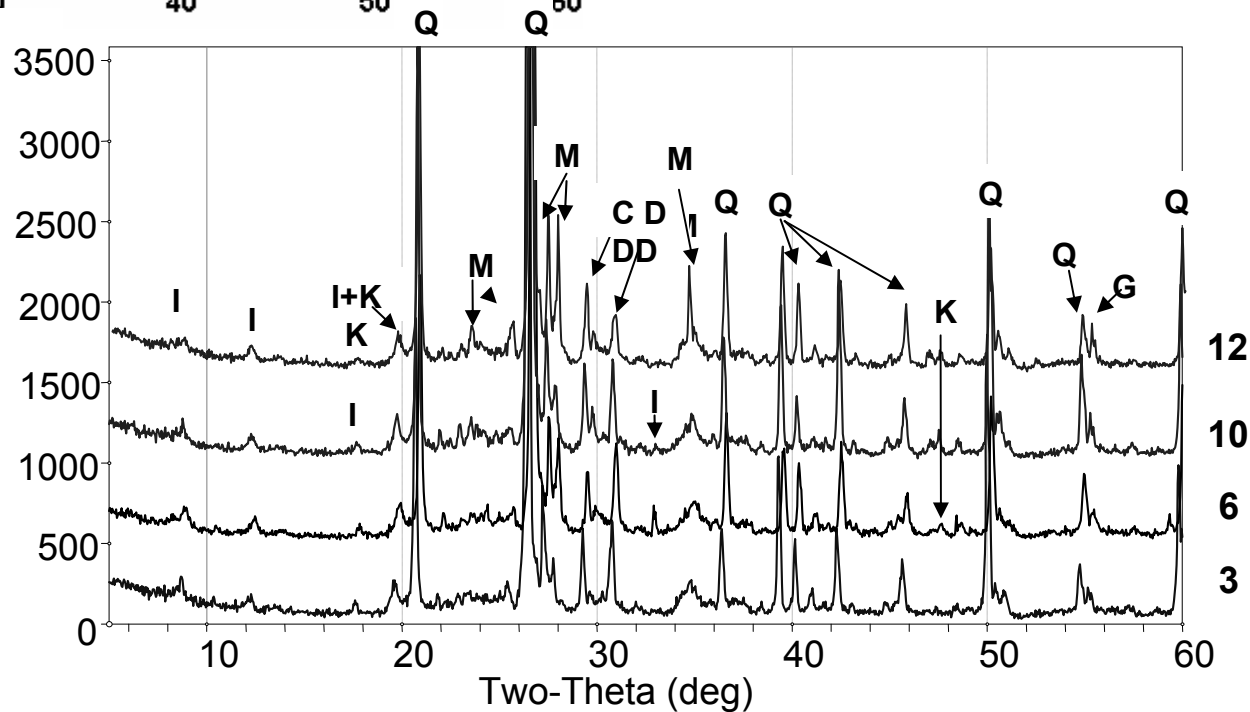
Kaļķakmens, dolomīts – ķīmiskā un diferenciāli termiskā analīze.

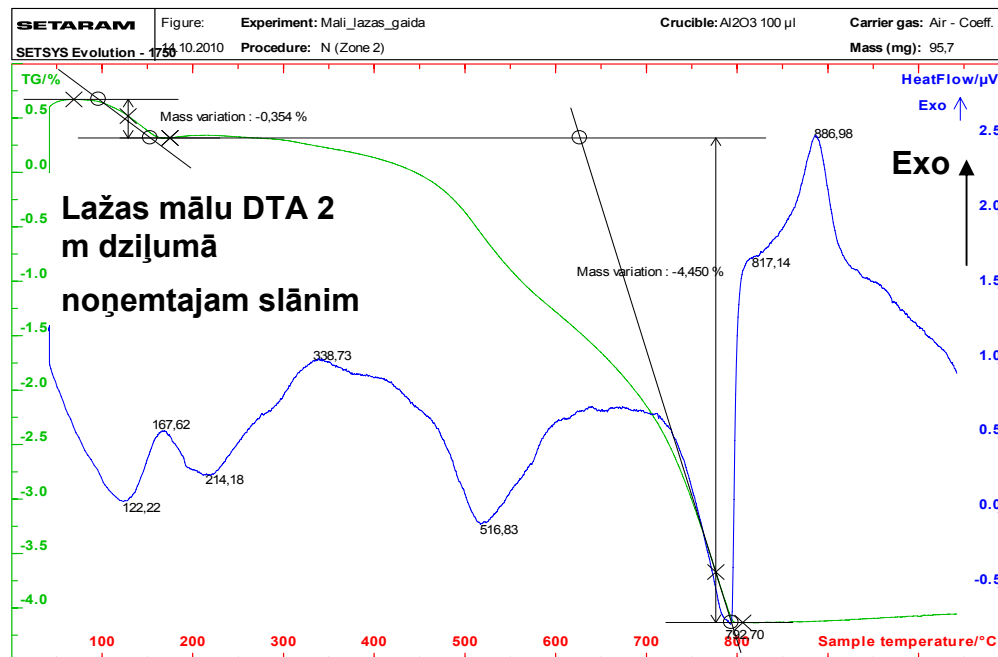
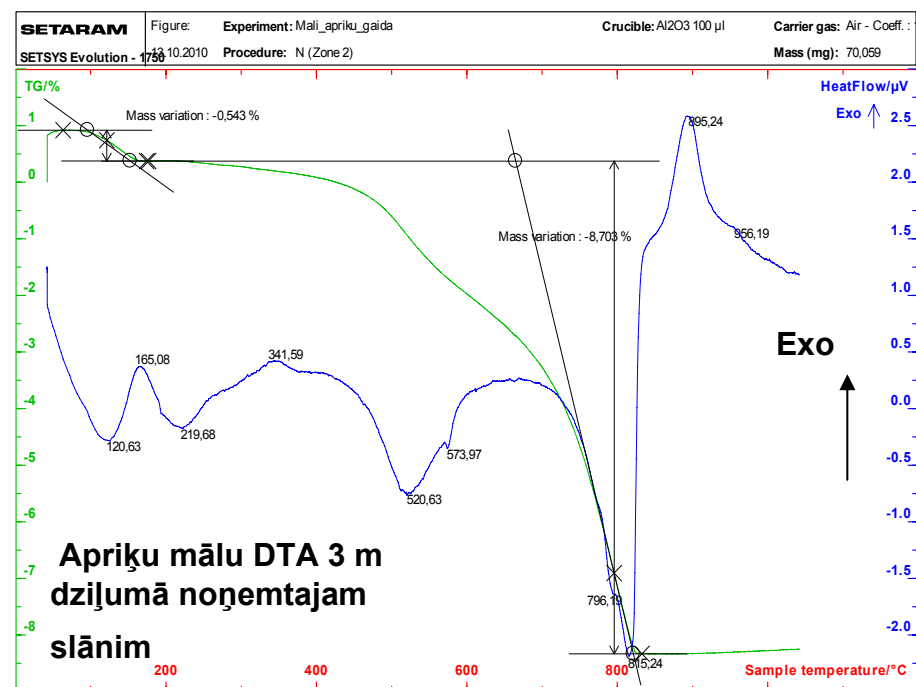
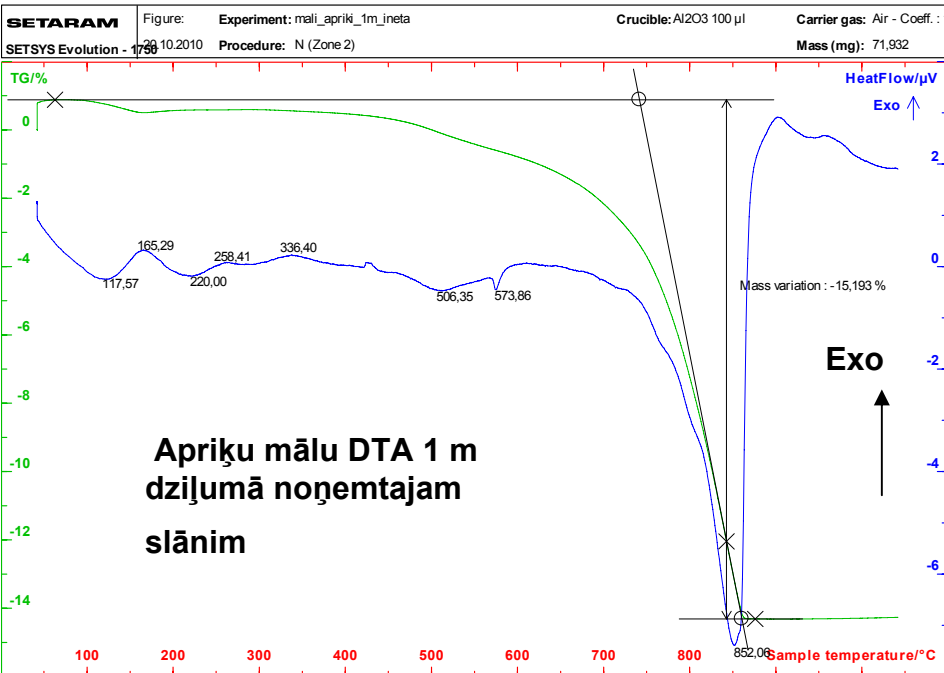
Iegūtie rezultāti: Rentgena fāzu analīze vidējam mālu paraugam



Apzīmējumi: Q-kvarcs SiO_2 ;
 I-illīts $\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 K-kaolinīts $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$;
 M-mikroklīns $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$;
 P-plagioklazi $\text{Ca}_{0,65} \cdot \text{Na}_{0,35}(\text{Al}_{0,65} \cdot \text{Si}_{0,35} \cdot \text{O}_8)$;
 C-kalcīts CaCO_3 ;
 D –dolomīts $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_3$;
 G-getīts αFeOOH

**Kupravas atradnes
 dažādu lauku māli
 dziļumā zem 2m.**





Kīmiskās analīzes rezultāti (mas.%) un vērtējums: Māli

Kompo- nentes	Kvartāra māli			Devona māls
	Āne	Laža	Apriķi	Kuprava sarkanbr./z. pelēkie
Karsēšanas zud., 400°C	1,42	3,20	2,56	0,22/0,35
Karsēšanas zud., 1000°C	10,92	9,64	9,69	8,45/5,25
SiO ₂	51,82	46,48	52,52	56,82/60,72
Al ₂ O ₃	14,69	18,74	15,62	16,76/18,40
CaO	8,27	6,62	6,93	2,25/1,12
MgO	2,52	3,25	2,56	3,42/3,22
Fe ₂ O ₃	5,47	7,06	5,76	8,64/6,08
TiO ₂	0,59	0,59	0,53	0,80/0,9
Na ₂ O	0,53	0,41	0,42	0,07/-
K ₂ O	3,35	3,62	3,40	4,19/4,12

Kvarca smiltis: ķīmiskais un granulometriskais sastāvs

Atradne	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
<u>Latvija</u>				
1. Bāle	98.66	0.73	0.19	0.07
2. Skudras	98.36	0.27	0.11	0.11
3. Rudbārži	97.5-98.7	0.25-1.40	0.18-0.43	0.18-0.31
<u>Lietuva</u>				
Anikšciu <i><u>bagātinātas</u></i>	99.40	0.40	< 0.04	nekontrolē
<u>Rumānija</u>				
Sticlov sand company	95-98.5	0.7-2.50	0.07-0.25	0.1-0.3

Prasības granulometrijai uzņēmumā “Valmieras stikla šķiedra”	<u>Lietuva</u> Anikšciu <i><u>bagātinātas un maltas</u></i> izmanto “Valmieras stikla šķiedra”
<i>Vid. graudu izmērs – 10...12 μm</i> > 45 μm - 3...5 % > 200 μm - 1 grauds uz kg > 350 μm - 0 graudu	<i>Vid. graudu izmērs – 10...16 μm</i> > 63 μm - 0.30 ...0.38 % > 200 μm - 0.20 %

Karbonātus saturošās minerālās izejvielas:

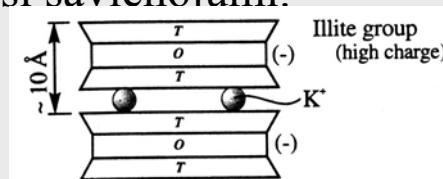
kaļķakmens un dolomīts, dolomīta – mālu merģelis

Komponentes	Kaļķakmens (Kūmas karjers)	Dolomīts (Krancieme karjers)
Karsēšanas zudumi	41,03	41,11
Nešķīstošais atlikums	2,89	7,20
CaO	44,7	21,96
MgO	5,76	12,47
SiO ₂ , šķ.	2,56	3,20
Me ₂ O ₃	1,44	2,09
Summa	98,38	88,03
CaCO ₃	79,82	39,21
MgCO ₃	12,10	26,12
Mālvielu saturs	4,06	6,01
Hidrauliskuma modulis - hm=CaO+MgO//SiO ₂ +Me ₂ O ₃	12,61	6,51

Izstrādājot jaunus keramikas materiālus, piemēram, keramiku ar dominējošu mullīta vai kordierīta augsttemperatūras kristāliskā fāzēm, t.sk., arī poras saturošu augsttemperatūras špineli (forsterītu vai enstatītu) saturošu keramiku pielietojot Latvijas minerālās izejvielas, tiek ņemts vērā aspekts par daudzkomponentu jauktu sastāvu izvēli, kuros bez šīm izejvielām tiktu ievadītas attiecīgās fāzes stehiometriju papildinoši savienojumi.

[980.....1050°C]

Kristāliskās fāzes:



hematīts: Fe_2O_3

gelenīts: $\text{Ca}_2 \text{Al} [\text{Si AlO}_7]$



anortīts: $\text{Ca}_2 [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

diopsīds: $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$

kvarcs (zemt.): SiO_2

pie $t^0 1000 - 1050^\circ\text{C}$ keramikā no devona māliem veidojas špineļi $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ vai $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, arī mullīts.

Mullīta fāze:



Al_2O_3 (γ - modifikācija)

Al_2O_3 (nanopulveris, θ modifikācija)

$\text{Al}(\text{OH})_3$

Al

Kordierīta fāze:

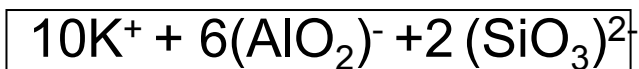
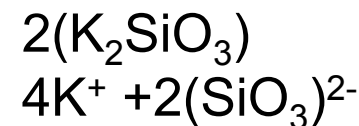
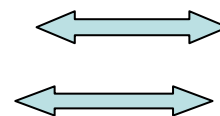
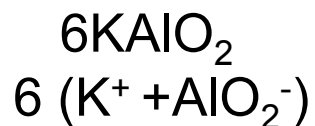
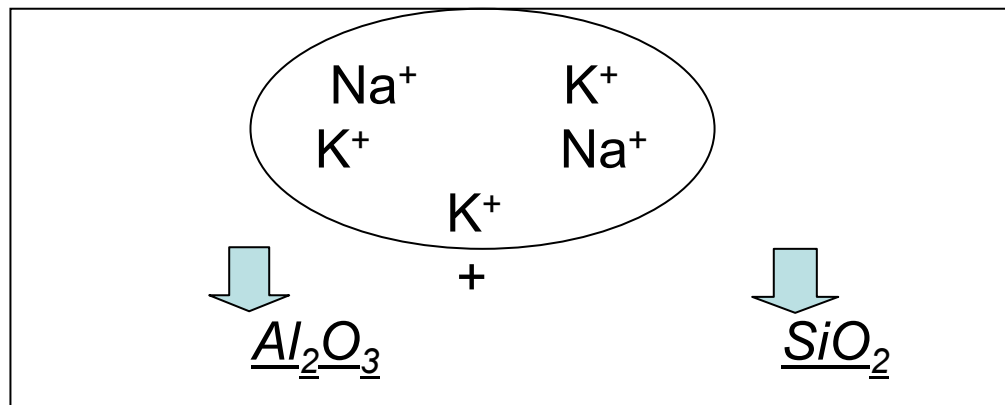
MgO



dolomīts $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$

Katalizējošie joni no mālu minerāla illīta



3Al₂O₃ · 2SiO₂ + [5K₂O], kurš tūlīt reaģē tālāk ar :

→ [SiO₃]²⁻ un/vai → [AlO₂]⁻,
veidojot attiecīgos silikātus un/vai alumīnātus.

Kordierīta veidošanās maisījumos:

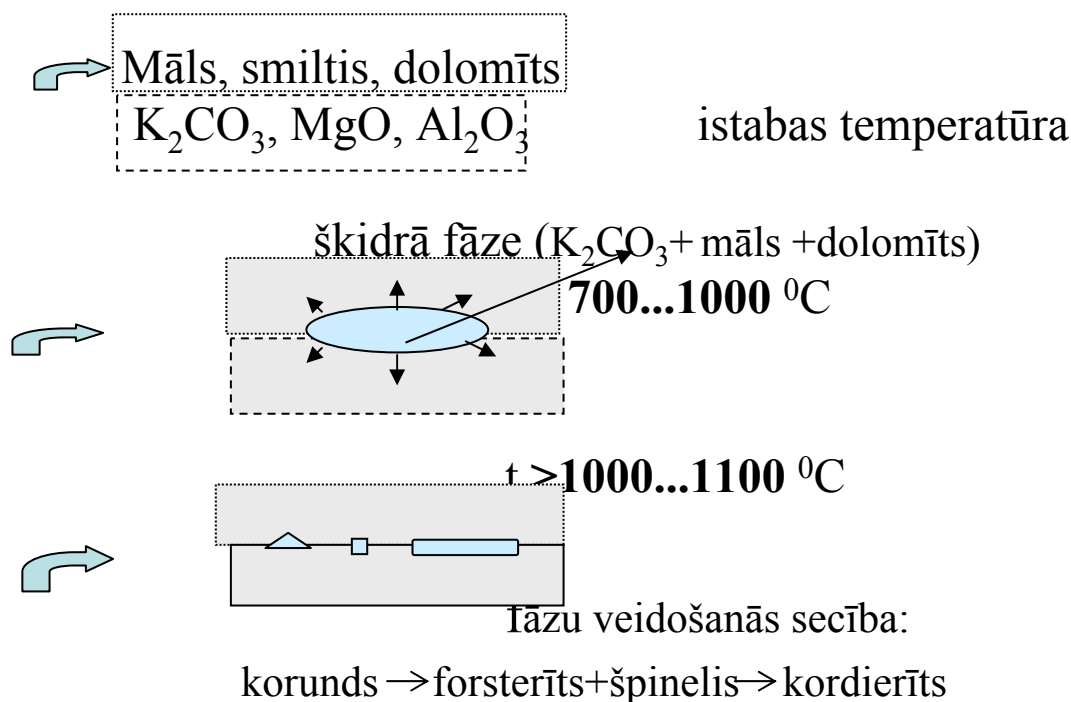
~50% minerālās izejvielas (illītu māli, kvarca smiltis, dolomīts)

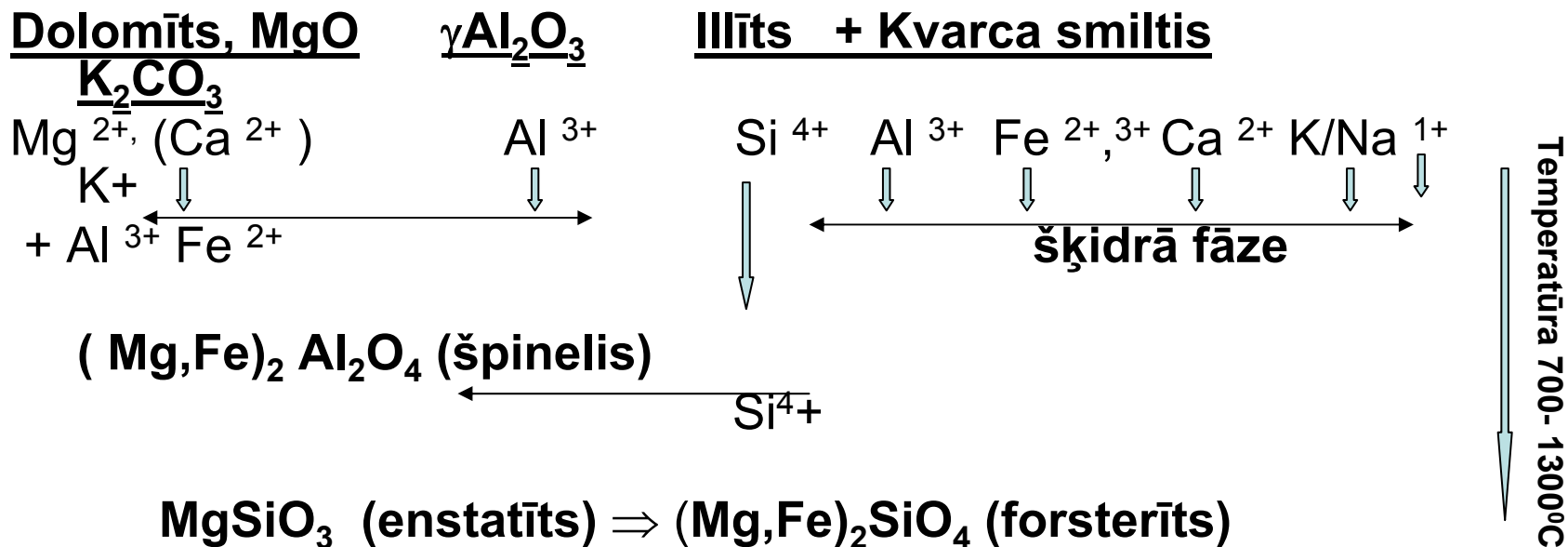
50% sintētiskās izejvielas (MgO , Al_2O_3 , K_2CO_3)

realizējas no $\sim 1100^\circ\text{C}$,

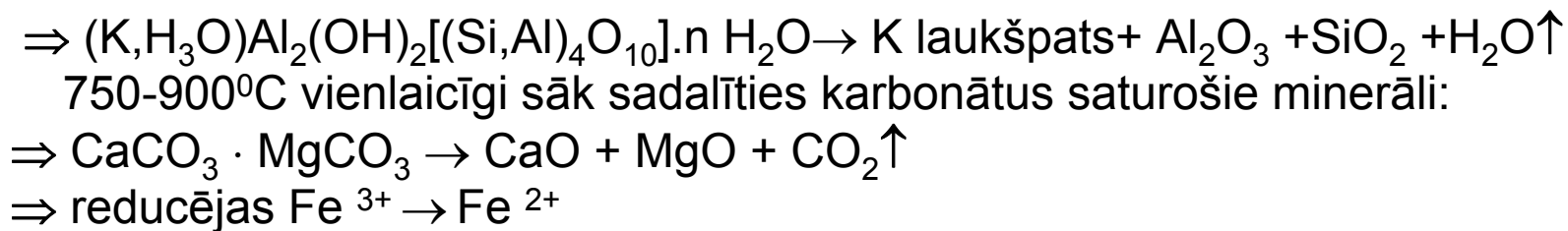
un intensificējas $1200\ldots 1300^\circ\text{C}$ temperatūru intervālā.

Reakciju norisi shematiski var attēlot sekojoši:





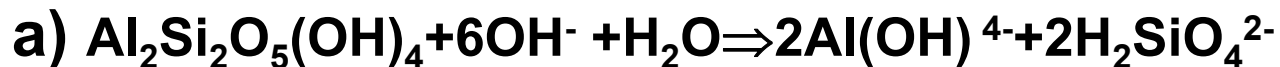
Reakcijas, kuras veicina gāzveida fāzes veidošanos poru keramikā temperatūrā virs 700°C shematiski var aprakstīt sekojoši:



Tehnoloģiskie procesi, kas nodrošina porainas, siltumu izolējošas keramikas materiāla ieguvī pie pazeminātām temperatūrām

(ģeopolimērmē metode)

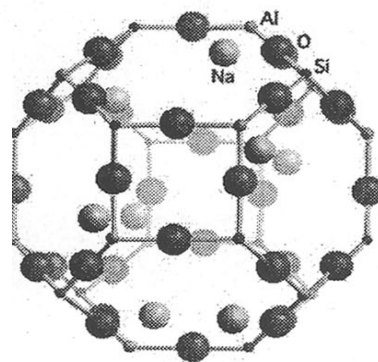
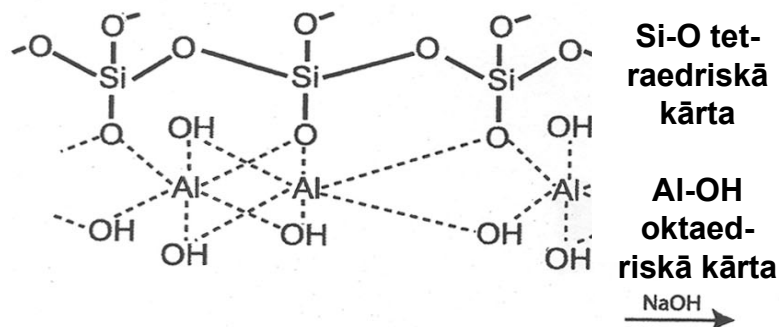
Kaolinīta „šķīšana” un Si un Al monomēru veidošanās:



b) laukšpatoīda - hidrosodalīta veidošanās:



Kaolinīta strukturālās izmaiņas, kas norisinās vai var norisināties šo reakciju rezultātā ir sekojošas



Priekšstats par kaolinīta struktūras izmaiņām Na sārma ietekmē

**Blīvas un porainas keramikas izstrāde ar mērķi reciklēt
atšķirīgus rūpnieciskos VSŠ rūpnīcas atlikumus:
atkritumu stiklu un noteku ūdeņu dūņas maisījumos ar
~ 50 % mālu, pielietojot diferencētus apdedzināšanas režīmus**



Blīvas un porainas
keramikas
paraugi, kas
iegūti no
maisījumiem
Apriķu
māls+atlikumu
viela masas
attiecībā 1:1

Kopsavilkums

Saskaņā ar VPP 1. posma mērķi - izejmateriālu, darba metodiku un tehnoloģiju izstrāde augsttemperatūras keramikas produktu ieguvei- ir veikta

- ▶ perspektīvāko minerālo mālu , kvarca smilšu un karbonātiežu izejvielu atradņu rentgenografiskā, termiskā, granulometriskā un ķīmiskā analīze. Noteiktas mālu raksturīgās keramikas īpašības;
- ▶ nosacīti daži jaunās keramikas veidi, kuru izstrāde pamatota uz minerālo izejvielu pielietojumu maisījumos ar stehiometriju papildinošiem sintētiskiem savienojumiem ar nolūku pazemināt šo keramikas materiālu saķepināšanas temperatūru un nodrošinot nepieciešamās fāzes (mullīta, kordierīta u.c.) veidošanos iegūtā blīvā vai poras saturošā materiālā un
- ▶ porainas keramikas izstrāde ar mērķi reciklēt atšķirīgus rūpnieciskos VSŠ rūpnīcas atlikumus radot jaunu keramikas materiālu.

Šī darba posma izpildē ir piedalījušies

vad. pētnieki: 4.kursa bakalura un maģistra līmeņa studenti

L. Krāģe

I. Barbane

I. Rozenštrauha

M. Matroze

J.Sētiņa

A. Korovkins

I. Šperberga

M. Rundāns

I.Vītiņa

Rezultatīvie rādītāji 1.posmam:

Publikācijas:

U.Sedmalis, G.Sedmale, I.Šperberga. Alumīnija silikāti un to veidošanās iežos un tehnoloģiskos izstrādājumos. RTU Zinātniskie raksti, 2010. – sērija 1, 22, 83-87.

I.Rozenstrauha, E.Lodins, L.Krage, V.Filipenkov, E.Chatzitheodoridis, I.Putna, M.Balode. Functional Properties of Glass-Ceramics for Building Applications. Proc. of the 2nd Internat. Conference „Advanced Constructions”, ISSN 2029-1213, Kaunas University of Technology, 2010, 141-147.Г.П.

Седмале, А.В.Хмелев, И.Э.Шперберга. Влияние дисперсности керамических порошков на свойства муллито – ZrO₂ керамики. Огнеупоры и техническая керамика, Москва, 2010, 10.лpp.(iesniegts)

G.Sedmale, I.Sperberga, A. Hmelov, I.Steins. Contribution of Various Preparing Methods of Starting Powders and Sintering to the Development of Mullite-ZrO₂ Ceramics. Materials Science and Engineering, 2010, 6.lpp. (iesniegts)

I.Sperberga, G.Sedmale, G.Stinkulis, D.Ulme, K.Zeila. Comparative Study of the Illite Clay and Illite-Based Geopolymer Products. Materials Science and Engineering, 2010, 6.lpp. (iesniegts)

I.Šperberga, G.Sedmale, M.Rundāns. Dažu Latvijas dolomītu ietekme uz kordierīta keramikas īpašībām. RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2010, (sagatavots iesniegšanai)

U.Sedmalis. Uzsākta materiālu izstrāde Latvijas tautsaimniecībai no vietējām minerālām izejvielām. Zinātnes vēstnesis, Nr12 (408) 2010.gada 25. oktobris

Patenta pieteikums. G.Sedmale, A.Hmeļovs, I.Šperberga. Termiski un mehāniski izturīga keramika.Prioritāte 02.09.2010, P-08-127.

Dalība konferencēs:

G.Sedmale, I.Sperberga, A. Hmelov, I.Steins. Contribution of Various Preparing Methods of Starting Powders and Sintering to the Development of Mullite-ZrO₂ Ceramics. 3rd International Congress on Ceramics, 14-19 November, 2010, Osaka, Japan, Abstracts in CD-ROM, 1 p.

G.Sedmale, I.Sperberga, G.Stinkulis, K.Zeila. Comparative Study of the Illite Clay and Illite-Based Geopolymer Products. 3rd International Congress on Ceramics, 14-19 November, 2010, Osaka, Japan, Abstracts in CD-ROM, 1 p.l.

Rozenštrauha, L.Krāģe, E.Lodiņš, V.Filipenkovs, E.Chatzitheodoridis, I.Putna, M.Balode. Būvkeramikai atbilstošas stiklkeramikas funkcionālās īpašības. RTU 51.Starptautiska zinātniska konference, 2010.gada 15.oktobris, Rīga.

M. Rundāns, I.Šperberga, G.Sedmale. Dažu Latvijas dolomītu ietekme uz kordierīta keramikas veidošanos un īpašībām. RTU 51.Starptautiska zinātniska konference, 2010.gada 15.oktobris, Rīga.

I.Rozenstrauha, E.Lodins, L.Krage, V.Filipenkov, E.Chatzitheodoridis, I.Putna, M.Balode. Functional Properties of Glass-Ceramics for Building Applications. 2nd Internat. Conference „Advanced Constructions”, 11-12 November, 2010, Kaunas, Lithuania.