

MOŽNOSTI UPORABE ODPADNEGA KREMENOVEGA MULJA V OPEČNI INDUSTRIFI

POTENCIAL USE OF WASTE STONE DUST IN THE CLAY-BASED INDUSTRY

Vilma Ducman, Tinkara Kopar

Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija
vilma.ducman@zag.si

Prejem rokopisa - received: 2000-10-05; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-11-29

V prispevku je podana možnost uporabe odpadnega mulja iz proizvodnje kremenovega peska iz peskokopov podjetja Termit. Odpadni kameni mulj se namreč lahko uporablja kot polnilo, talilo ali glazura; odvisno od sestave mulja. Najpogosteje se uporablja v industriji opečnih izdelkov za izdelovanje blokov, strešnikov, fasadne opeke ter keramičnih cevi. Uporaba mulja v tovrstni industriji namreč zniža stroške izdelovanja, ker je uporaba osnovnih surovin manjša. Če je osnovna surovina zelo plastična glina, pa se z dodatkom mulja izboljša tudi kakovost izdelkov.

Preučili smo možnost uporabe mulja kot dodatka opekarski glini. Mulja sta dveh različnih sestav in različnih porazdelitev velikosti delcev. V prvem mulju je približno 40 mas.%, v drugem pa približno 70 mas.% drobnozrnatega kremenovega peska, ki ostane v mulju po separaciji. V obeh primerih so v mulju še glinenci in glineni minerali. Pripravili smo vzorce z različnimi vsebnostmi mulja (do 50 mas.% dodatka mulja) in opekarske gline ter določili vpliv različnih količin dodanega mulja na osnovne parametre v procesu izdelave opečnega izdelka, in sicer: skrčke pri sušenju in žganju ter vpijanje vode, prostorninsko maso, upogibno in tlačno trdnost žganih izdelkov.

Ključne besede: odpadni kameni mulj, opečni izdelki, lastnosti

The potential use of waste stone dust from the stone-processing industry of the company Termit has been studied. Waste stone dust can be used as a filler (opening agent), a flux or a glazing material, depending on its composition. It is mostly used in clay-based production; e.g. in the production of clay bricks, blocks, panels, roofing tiles, facing bricks, and ceramic pipes. In this way a quite significant decrease in costs can be achieved due to the replacement of basic raw materials by waste dust, and even an improvement in the quality of the final products, in the case of high-plasticity basic clay.

Two muds with different compositions and particle size distributions were used in our investigation as additives to the brick-making clay. One type of waste stone dust contained on average 40 wt.%, and the second type 70 wt.% of the fine-grained silica sand, which is what remains after the separation of the higher fraction of silica sand. In both cases clays and feldspars, too, are present in significant amounts. Mixtures of clay and different amounts of dust (up to 50 wt.%) were prepared. The influence of the addition of both types of dust on drying and firing shrinkage was determined, as well as the water absorption, bulk density, bending and compressive strengths of fired samples.

Key words: waste stone dust, clay products, properties

1 UVOD

Kameni prah oziroma kameni mulj se kot stranski produkt pojavlja v kamnolomih in drugih proizvodnih procesih, kjer uporabljajo različne kamenine. Velike količine mulja se pogosto kopijo na odlagališčih, čeprav bi lahko rabile kot poceni nadomestilo dragi primarni surovini; predvsem kot dodatek v industriji betona, čeprav se čedalje pogosteje uporablja tudi v keramični oz. opekarski industriji. Za izdelovanje opečnih gradbenih izdelkov je potreben velik delež plastičnih surovin (glini) in prav tako določen delež neplastičnih (kremenov pesek, apno, glinenci, zdrobljena opeka, šamotna moka) kot polnila oz. pustila.¹ Odpadni kremenov mulj iz proizvodnje oz. predelave kremenovega peska je zanimiv za keramično industrijo kot polnilo zaradi visokega deleža drobnozrnatega kremenovega peska. Polnila ali pustila, imenovana tudi odpiralna sredstva (pesek, zdrobljena opeka, šamotna moka), se uporabljajo za "odpiranje črepinje"¹, kar pomeni povečanje pustosti mase, zmanjšanje plastičnosti in skrčke gline pri sušenju in žganju ter povečanje obstojnosti

oblike izdelka med žganjem. Kot ceneno polnilo je uporaben kremenov pesek. Pri visoki temperaturi žganja tudi kremen počasi prehaja v talino, vendar je nastala talina visoke viskoznosti, kar je bistveno za čim manjšo deformacijo.² Ena izmed prednosti dodajanja polnila je tudi, da se poveča količina cenejših nadomestkov namesto drage osnovne surovevine, ki je pogosto tudi primanjkuje. Polnilo ne sme kemično reagirati z drugimi komponentami in ne sme kvarno vplivati na lastnosti končnega izdelka.

Prednosti uporabe mulja so predvsem¹:

- velikost delcev redko presega 0,09 mm premera; okrog 60 mas.% delcev je pod 0,020 mm²
- ni dodatnih stroškov predelave
- praviloma stalna kemijska sestava, visoka količina glinencov v mulju
- dostopnost in nizka cena.

Mulj oz. prah ima lahko tudi nekaj pomanjkljivosti, in sicer:

- visoka količina železa v mulju, ki povzroča nastanek neželenih madežev ali razbarvanje črepinje in v nekaterih primerih nabrekanje

- če uporabljamo mulj po mokri separaciji peska, je treba še dodatno sušenje mulja.³

Optimalna količina dodatka je odvisna od sestave mulja in gline ter želenih lastnosti izdelkov. V literaturi¹ pa smo zasledili, da lahko k opekarski glini dodamo do 50 mas.% prahu oz. mulja (z okrog 60 mas.% kremena) brez kvarnega vpliva na lastnosti končnega izdelka.

Odpadni kremenov mulj je primeren za uporabo v industriji opečnih izdelkov za izdelovanje blokov, strešnikov, fasadne opeke, keramičnih in kanalizacijskih cevi.

V članku so predstavljeni rezultati preiskav, v katerih smo preučili možnost uporabe mulja, ki ostaja po mokri separaciji kremenovega peska. Gre za mulj z različno sestavo in porazdelitvijo velikosti delcev, ki bi ga bilo možno uporabiti v opekarski industriji. Prvi mulj z oznako MIX vsebuje približno 35 mas.%, drugi z oznako LIV pa cca 65% drobnozrnatega kremenovega peska, drugo so še glinenci in glineni minerali.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

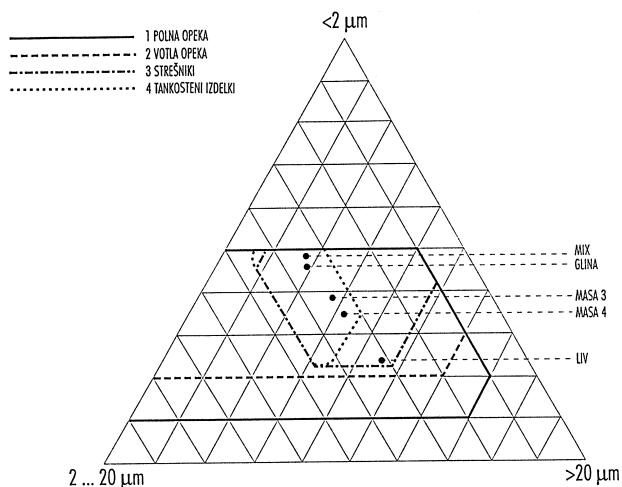
Določili smo naslednje parametre vhodnih surovin (gline in mulja): mineralno sestavo z difraktometrom Philips, porazdelitev velikosti delcev z aparaturom Micro-scan ter količino nabrekajočih mineralov.

Tabela 1: Oblikovanje in lastnosti izbranih mas

Table 1: Wet shaping and properties of fired samples

OZNAKA VZORCA	0	1	2	3	4
Gлина (mas.%)	100	70	50	70	50
MIX (mas.%)	-	30	50	-	-
LIV (mas.%)	-	-	-	30	50
OBLIKOVANJE					
tlak (kPa)	22	20	18	18	16
št. po Pfefferkornu	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4
delež vlage na suho maso (mas.%)	25,1	30,0	30,0	25,4	22,0
delež vlage na mokro maso (mas.%)	20,0	23,1	23,1	20,3	18,1
SKRČEK PRI SUŠENJU (%)	*	*	*		
prizme dolžina	8,4	10,5	11,6	8,3	7,5
širina	7,3	8,8	11,2	6,9	4,9
TEMPERATURA ŽGANJA (°C)	915±15	915±15	915±15	915±15	915±15
SKRČEK PRI ŽGANJU (%)					
prizme dolžina	1,4	0,9	1,2	0,3	0,0
širina	1,2	1,1	1,4	-0,1	-0,5
VPLIJANJE VODE (mas.%)					
prizme	9,2	10,6	12,5	13,4	15,5
IZGUBA MASE (mas.%)					
prizme	5,7	6,5	6,9	4,6	3,9
UPOGIBNA TRDNOST (MPa)					
prizme	22,0	20,7	20,0	14,2	8,9
ploščice	25,8	25,5	21,4	15,7	10,3
PROSTORNINSKA MASA (g/cm³)					
prizme	1,96	1,90	1,86	1,87	1,85
TLAČNA TRDNOST (MPa)					
prizme (povprečje treh maks. vrednosti)	62,5	52,5	50,7	40,2	27,8

* pojav razpok pri sušenju



Slika 1: Območja najboljše porazdelitve velikosti delcev za opečne izdelke po Winklerju⁴

Figure 1: Limiting ranges of favourable grain size composition of heavy clay products according to Winkler⁴.

Preskušance v obliki prizem dimenziij 150 x 50 x 25 mm smo za posamezna preskušanja oblikovali po mokrem postopku v laboratorijski vakuumski stiskalnici. Pogoji oblikovanja so podani v **tabeli 1**. Pripravili smo vzorce z naslednjim sestavo:

MASA 0 (glina)

MASA 1 (glina 70 mas.%, mulj MIX 30 mas.%)

MASA 2 (glina 50 mas.%, mulj MIX 50 mas.%)

MASA 3 (glina 70 mas.%, mulj LIV 30 mas.%)

MASA 4 (glina 50 mas.%, mulj LIV 50 mas.%)

Po oblikovanju smo vzorce sušili pri sobni temperaturi 7 dni ter nato še v sušilniku ob postopnem višanju temperature do 110 °C do stalne mase in izmerili skrček pri sušenju. Vzorci so bili nato odžgani pri 915 ±15 °C. Pri tako pripravljenih vzorcih smo določili skrček pri žganju, vpijanje vode, izgubo mase, prostorninsko maso ter upogibno in tlačno trdnost.

Pri vseh vzorcih je bila opravljena tudi analiza žganja v gradientni peči, ki podaja vpijanje vode in skrčke v odvisnosti od temperature žganja in s tem t. i. potek zapiranja črepinje⁵.

3 REZULTATI

3.1 Analiza vhodnih surovin

Velikost zrn in porazdelitev velikosti zrn bistveno vplivata na sušenje in žganje gline kot tudi na končne lastnosti žganih izdelkov. Tako lahko iz porazdelitve velikosti delcev glede na Winklerjev diagram⁴ (**Slika 1**) že grobo ocenimo, za katere izdelke bi bila primerna določena glina. Iz rezultatov sedimentacijske analize (**Tabela 2**) lahko sklepamo, da bi bila izbrana glina primerna za proizvodnjo tankostenskih izdelkov kakor tudi strešnikov. Seveda je poleg porazdelitve velikosti delcev bistvenega pomena še vrsta in količina posameznih mineralov v surovini.

Iz analize porazdelitve velikosti delcev v muljih MIX in LIV je razvidno, da se mulja močno razlikujeta. Mulj LIV ima največji delež delcev v velikostnem območju nad 20 µm, okrog 44,6 mas.% (mulj MIX 16,5 mas.% delcev), medtem ko ima mulj MIX največji delež delcev pod 2 µm, približno 48,6 mas.% (mulj LIV 27,8 mas.% delcev). Tako lahko z dodatkom mulja tudi spremojamo sestavo mešanice znotraj Winklerjevega diagraama. Na **sliki 1** so vrisane točke za glino, oba mulja in izbrane mešanice.

Iz mineraloške analize (**Tabela 3**) je razvidno, da je v mulju LIV veliko kremena (60 mas.%) in malo glinenih mineralov, medtem ko je mulj MIX po mineralni sestavi bolj podoben klasičnim opekarskim glinam. V sami glini je tudi okrog 38 mas.% kremena, kar je treba upoštevati pri pripravi surovinske mešanice, saj celotna vsebnost kremena naj ne bi presegala 50 mas.%.

V glini je 10,8 mas.% nabrekajočih mineralov, v mulju MIX pa 15,3 mas.%.

Zaradi velike količine nabrekajočih mineralov je treba mešanicam z dodatkom mulja MIX dodati več vode, da se lahko oblikujejo pri istem številu po Pfefferkornu (**Tabela 1**). Nabrekajoči minerali lahko povzročajo težave med sušenjem, ker lahko izdelki zaradi večjega krčenja razpokajo.

Tabela 2: Sedimentacijska analiza vhodnih surovin**Table 2:** Grain size analysis of raw materials

velikost delcev (µm)	OZNAKA VZORCA		
	LIV (kumulativni mas.%)	MIX (kumulativni mas.%)	GLINA (kumulativni mas.%)
<2	27,78	48,64	45,77
2-20	30,66	34,88	36,06
>20	44,56	16,48	18,07

Tabela 3: Mineralna sestava vhodnih surovin**Table 3:** Mineral composition of raw materials

OZNAKA VZORCA		
LIV	MIX	GLINA
kremen, 60 mas.%	kremen, 35 mas.%	kremen, 38 mas.%
glinenec	glinenec	glinenec, 8 mas.%
illit / muskovit	illit / muskovit	illit / muskovit
	klorit	klorit
	montmorillonit	limonit
	kalcit	kalcit

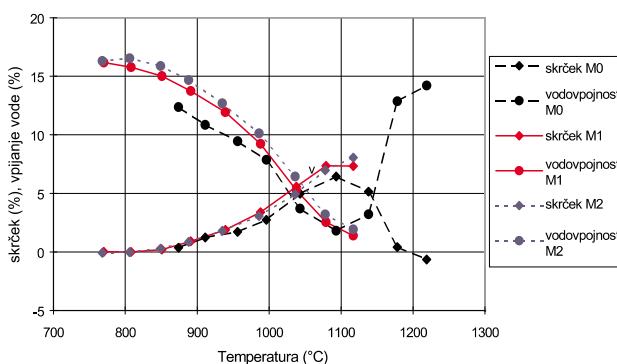
Tabela 4: Analiza rezultatov žganja v gradientni peči**Table 4:** Analysis of firing in gradient kiln

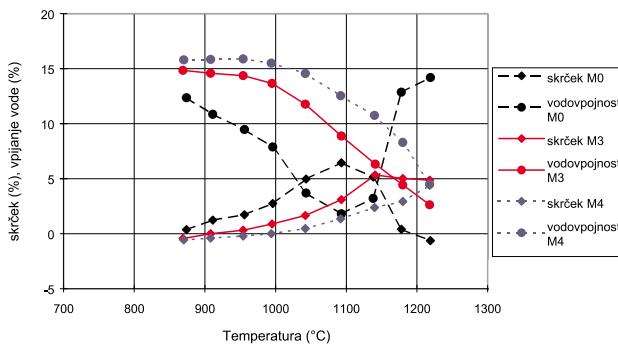
Oznaka vzorca	Temp. žganja do 950 °C		Temp. žganja do 1100 °C	
	Skrček (%)	Vprijanje vode (%)	Skrček (%)	Vprijanje vode (%)
Masa 0	1,7	9,6	6,3	2,1
Masa 1	2,2	11,0	7,3	1,9
Masa 2	2,2	12,2	7,8	2,6
Masa 3	0,3	14,2	3,6	7,5
Masa 4	-0,2	17,6	1,5	12,1

3.2 Analiza žganja v gradientni peči

Med žganje naj bi bili skrčki opečnih izdelkov čim manjši. Krivulja krčenja naj bo čim bolj položna v čim daljšem temperaturnem intervalu žganja, da se ohrani pravilnost dimenzij in predvsem, da se izdelki ne deformirajo ali poškodujejo.

Iz rezultatov žganja v gradientni peči (**Slike 2 in 3**) lahko ugotovimo, da sama glina hitro "zapira"; to

**Slika 2:** Vprijanje vode in skrček v odvisnosti od temperature žganja vzorcev 0, 1 in 2 - žganje v gradientni peči**Figure 2:** Water absorption and linear shrinkage in dependence on firing for samples 0, 1, and 2 - firing in gradient kiln



Slika 3: Vpianje vode in skrček v odvisnosti od temperature žganja vzorcev 0, 3 in 4 - žganje v gradientni peči

Figure 3: Water absorption and linear shrinkage in dependance on firing for samples 0, 3, and 4 - firing in gradient kiln

pomeni, da sta krivulji krčenja in vpianja vode strmi; da v določenem temperaturnem intervalu skrčki hitro naraščajo in vpianje vode upada. Takšnim glinam je praviloma treba dodati polnila oziroma pustila, ki proces krčenja upočasnijo. S slik 2 in 3 je razvidno, da dodatka obeh vrst mulja k osnovni glini izboljšata potek zapiranja črepinje med žganjem; še posebej izrazito mulj LIV. V **Tabeli 4** je primerjava vrednosti za vseh 5 sestav pri izbranih temperaturah, in sicer 950 °C in 1100 °C. Pri temperaturi okrog 950 °C se žgejo opeke in bloki, strešniki pa pri temperaturi okrog 1100 °C. Iz tabele je razvidno, da dodatek mulja MIX poveča skrčke pri žganju, medtem ko dodatek mulja LIV skrčke znatno zmanjša zaradi visoke vsebnosti kremena.

3.3 Rezultati analize laboratorijsko izdelanih vzorcev

Pri sušenju vzorcev 0, 1 in 2 smo opazili, da so že med procesom sušenja nastale posamezne razpoke pri laboratorijsko izdelanih prizmah. Dodatek mulja MIX namreč poveča skrčke med sušenjem, zato so tudi vzorci občutljivejši za sušenje. Dodatek mulja LIV zmanjša skrčke med sušenjem, zato so oblikovanci iz mešanice z dodatkom mulja LIV manj občutljivi (**Tabela 1**).

Iz rezultatov žganja laboratorijsko izdelanih prizem (**Tabela 1**) je razvidno, da dodatek mulja LIV zmanjša skrčke med žganjem, medtem ko dodatek mulja MIX ne vpliva v tolikšni meri na skrčke.

Dodatki obeh muljev znižujejo mehanske trdnosti laboratorijsko oblikovanih vzorcev, še posebej izrazito dodatek mulja LIV. Pri podajanju vrednosti za tlačno trdnost smo upoštevali povprečje treh maksimalnih vrednosti zaradi velikega sipanja rezultatov pri masah z oznakami 0, 1 in 2. Pri teh masah so se najverjetneje pojavile razpoke že med procesom sušenja (zaradi same surovine, ki vsebuje veliko nabrekajočih mineralov), kar je vplivalo na mehanske lastnosti žganih izdelkov.

4 SKLEPI

Iz rezultatov mineraloške in sedimentacijske analize lahko sklenemo, da sta oba mulja, LIV in MIX, primerna

za uporabo v opekarski industriji kot dodatek k osnovni glineni masi. V mulju MIX je 35 mas.% kremena (drugo so glina in glinenci), v mulju LIV pa 60 mas.% kremena (drugo prav tako glina in glinenci). Dodatek mulja LIV je primeren kot t. i. odpiralno sredstvo, medtem ko lahko rabi mulj MIX kot nadomestek za glino.

Preskušana glina sodi med tiste, ki jim je v praksi treba dodati pustila, da se laže suši in da dobi izdelek po žganju želene lastnosti. Iz opravljenega dela pri vzorcih z različnimi dodatki obeh muljev je razvidno, da dodatek mulja LIV zmanjša krčenje pri sušenju, zaradi česar je surovinska mešanica manj občutljiva za sušenje. Mulj LIV tudi izboljša potek zapiranja črepinje (rezultati žganja v gradientni peči) in zniža skrčke pri žganju. Mulj MIX poveča skrčke pri sušenju, zaradi česar so vzorci z dodatkom mulja MIX bolj občutljivi za sušenje. Dodatek obeh muljev sicer poveča vpianje vode, zniža prostorninsko maso in trdnost žganih izdelkov, vendar je treba upoštevati, da je bila za preiskavo izbrana glina, ki daje pri žganju na omenjeni temepaturi zelo visoke vrednosti za tlačno trdnost in je zato znižanje trdnosti s stališča zahtevanih trdnosti za končne izdelke sprejemljivo.

Iz dosedaj opravljenega dela menimo, da bi bila masa 3 primerna za izdelovanje opečnih blokov, kar bo treba še potrditi v pilotski proizvodnji.

Za izdelovanje strešnikov je treba pripraviti surovino s takšno sestavo, ki bo zagotovljala tudi odpornost strešnikov proti zmrzovanju. Odpornost opečnih izdelkov je odvisna od izhodnih surovin, temperaturnega režima žganja in predvsem od poroznosti in porazdelitve velikosti por žganih izdelkov⁶. Predvsem z uporabo slednjih dveh parametrov je mogoče z veliko gotovostjo napovedati, ali bo izdelek odporen proti zmrzovanju.

Zahvala:

Delo je bilo opravljeno ob finančni podpori podjetja Termit, d. d.

5 LITERATURA

- U. Hahn, Possibilities for the use of pulverized natural stone materials in the ceramic industry, ZI, 9 (1989), 458-464
- D. Kolar, Tehnična keramika 2, Zavod RS za šolstvo in šport, Ljubljana, 1993, 214-220, 307-327
- M. Rickli, U. Eggenberger, T. Peters, Ch. Meyer, Th. Mumenthaler, Very fine fraction from tunnel excavation material as secondary raw material in heavy clay product, ZI, 12 (1998), 818-827
- T. Plaul, Technologie der Grobkeramik, Veb Verlag für Bauwesen Berlin, 1964, 69-77
- M. Kovačević, V. Ducman, N. Vižintin, Testing of clays and evaluation of the results regarding their use for the production of different ceramic products, Kovine zlit. tehnol., 33 (1999) 5, 379-382
- K. Junge, D. Hauck, M. Ruppik, Increasing the frost resistivity of facing bricks and clay roofing tiles by changes to the raw material, ZI, 5 (2000), 60-62