



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Eglė Jarmalavičiūtė

**FOSFATINĖS KONVERVINĖS DANGOS NUOTEKŲ
DUMBLO PRIEDO ĮTAKA
KERAMINĖS ŠUKĖS SUKEPIMUI IR SPALVAI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Virginija Valančienė

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

FOSFATINĖS KONVERVINĖS DANGOS NUOTEKŲ
DUMBLO PRIEDO ĮTAKA
KERAMINĖS ŠUKĖS SUKEPIMUI IR SPALVAI

Baigiamasis magistro projektas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

(parašas) Doc. dr. Virginija Valančienė
(data)

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. Edita Prichockienė
(data)

Projektą atliko

(parašas) Eglė Jarmalavičiūtė
(data)

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
Eglė Jarmalavičiūtė
Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**FOSFATINĖS KONVERVINĖS DANGOS NUOTEKŲ DUMBLO PRIEDO ĮTAKA
KERAMINĖS ŠUKĖS SUKEPIMUI IR SPALVAI
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. birželio mėn. 3 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Eglės Jarmalavičiūtės**, baigiamasis projektas tema „Fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo priedo įtaka keraminės šukės sukepimui ir spalvai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardas ir pavardė)

(parašas)

TURINYS

SANTRAUKA.....	5
SUMMARY.....	6
ĮVADAS	7
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ.....	9
1.1. Plastiškos žaliavos	9
1.2. Neplastiškos žaliavos.....	13
1.2.1. Liesinančios žaliavos	13
1.2.2. Fliusuojantys priedai.....	14
1.2.3. Plastifikuojantieji priedai.....	16
1.2.4. Išdegantys priedai	16
1.2.6. Kiti priedai	21
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI	25
2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas	25
2.2. Tyrimų metodika	26
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	27
3.1. Tyrimams naudotų medžiagų savybės.....	27
3.2. Fosfotavimo dumblo priedo kiekio įtaka formavimo masės ir keraminės šukės savybėms	29
3.3. Mineralinės sudėties kitimas Girininkų molyje jo degimo metu.....	36
3.4. Fosfotavimo dumblo priedo kiekio įtaka keraminės šukės mineralinės sudėties pokyčiams degimo metu.....	39
3.5. Fosfatavimo dumblo priedo kiekio įtaka keraminės šukės spalvai	45
3.6. Formavimo masės, sudarytos iš Girininkų molio ir fosfatavimo dumblo, paruošimo technologinės rekomendacijos	50
IŠVADOS.....	52
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS.....	53

Eglė Jarmalavičiūtė. Fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo priedo įtaka keraminės šukės sukepinimui ir spalvai. Magistro baigiamasis projektas/ vadovas doc. dr. Virginija Valančienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Chemijos ir procesų inžinerija, Technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: fosfatavimas, konversinė danga, nuotekos, dumblas, keramika, sukepinimas, spalva.

Kaunas, 2016. 59 p.

SANTRAUKA

Tyrimo metu buvo siekiama įvertinti fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo priedo kiekio įtaką keraminės šukės sukepinimui bei kitoms fizikinėms-mechaninėms savybėms, tame tarpe spalvai. Tam buvo ruošiami Girininkų telkinio molio ir fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo formavimo mišiniai, kuriuose dumblo kiekis buvo nuo 5 iki 15 % , o paruošti bandiniai buvo degami 800, 1000, 1025 ir 1050 °C temperatūroje 4 valandas, o taip pat 1050 – 1075 °C temperatūroje – 1 valandą. Tyrimais nustatyta, kad keraminė šukė su FAU priedu sukepa geriau nei su FAA priedu. Sukepinimas taip pat priklauso ir nuo priedo kiekio. FAU priedas pagerina keraminės šukės sukepinimą ir sumažina įgeriamo vandens kiekį 1000 °C ir aukštesnėje temperatūroje. Lyginant Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su fosfatavimo dumblo priedais vandens įmirksio rezultatus, pastebėta, kad 800, 900 °C temperatūrose išdegtos keraminės šukės su FAA ir FAU priedais vandens įmirksis yra didesnis nei šukės be priedų. Aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje keraminės šukės su FAU priedu vandens įmirksis yra 1,81–25 % mažesnis už Girininkų molio šukės, išdegtos toje pačioje temperatūroje. Po degimo 1050 °C temperatūroje keraminė šukė su 10 ir 15 % FAU priedo visiškai sukepa (vandens įmirksis < 5 %) Keraminės šukės su FAA dumblo priedu vandens įmirksis pastebimai pradeda mažėti 1025 °C temperatūroje. FAA dumblo priedas mažina keraminės šukės tankį ir stipriai gniuždant. FAU dumblo priedas aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje keraminės šukės tankį didina, o stipriai gniuždant įtakos beveik neturi. Didinant degimo temperatūrą, keraminės šukės tankis ir stipris gniuždant didėja.

Lyginant keraminės šukės su FAA ir FAU dumblo priedu spalvas nustatyta, kad keraminė šukė su FAU dumblo priedu yra tamsesnė, o raudonos ir geltonos spalvos koordinatinių reikšmės – mažesnės. Keraminėje šukėje su 5 % FAU dumblo, 800 °C ir 1000 °C temperatūrose išdegtoje šukėje su šiuo priedu hematitui būdingų smailių intensyvumas maždaug toks pats kaip ir su 5 %. Tačiau skiriasi susidarančio augito smailių intensyvumas – jos mažesnės. Todėl mažėjant geltonos spalvos koordinatėms, daugiau išryškėja raudonas atspalvis. Keraminės šukės spalva su 15 % FAA dumblo labai priklauso nuo degimo temperatūros.

Jarmalavičiūtė Eglė. The Influence of Phosphate Conversion Coatings Sewage Sludge Additive on Sintering and Colour of Ceramic Body: Master's thesis / supervisor assoc. prof. Virginija Valančienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Chemical and Process Engineering, Technological Sciences.

Key words: Phosphating, Conversion coating, Sewage, Sludge, Ceramics, Sintering, Colour.

Kaunas, 2016. 59 p.

SUMMARY

The purpose of this study was to investigate the influence of phosphate conversion coatings sewage sludge quantity to the physical – chemical properties and colour of ceramic body and to evaluate the possibility of using additives in ceramic products. For this reason, a mixture of clay and phosphate conversion coatings sewage sludge was prepared. The amount of sludge in clay mixture was 5 – 15 % and samples made of this mixture were fired at 800, 1000, 1025 and 1050 °C for 4 hour and at 1050 – 1075 °C for 1 hour. Studies have shown that the ceramic body with FAU additive is sintering better than with FAA additive. Sintering of ceramic body also depends on the amount of additive. FAU additive improves the sintering at 1000 °C and higher temperature. Comparison of water absorption results of Girininkai clay ceramic body and ceramic body with phosphating sludge additives have showed that water absorption of ceramic body with the FAA and FAU additives, fired at 800 and 900 °C, is higher than without additives. After firing at 1000 °C water absorption of ceramic body with FAU sludge additive (depending on additive amount) is from 1,81 to 25 % less than Girininkai ceramic body fired at the same temperature. And after firing at 1050 °C ceramic bodies with 10 and 15 % of FAU additive are completely sintered (water absorption < 5 %). Water absorption of ceramic bodies with the FAA sludge additive significantly begins to decrease at 1025 °C. Ceramic body density and compressive strength increase depending on the degree of sintering of ceramic body. FAA additive decrease ceramic body density and FAU – increase density at higher than 1000 °C. Compared with Girininkai clay, FAA additive increase compressive strength of ceramic body at 800 °C and FAU additive decrease it.

The comparison of colours of the ceramic body with the FAA and FAU additive colors have showed that ceramic body with FAU sludge is darker, the red and yellow color coordinates are lower. In ceramic body with 5 % FAU additive, fired at 800 – 1000 °C, approximately the same amount of hematite (based on the peak intensity) as in the body with 5 % of the FAA sludge is formed. However because of the less formation of augite (intensity oh the peak is less) its granted yellowish hue of the body decreases. It is likely that for this reason the red colour becomes less pronounced. The colour of ceramic body with 15 % of the FAA sludge is highly dependent on the firing temperature.

IVADAS

Lietuvos keramikos pramonėje naudojami hidrožerutiniai moliai yra lengvai lydūs, jų sukepimo intervalas siauras, atsparumas ugniai mažas, o Fe_2O_3 kiekis nepakankamas, todėl keraminės šukės spalva šviesiai raudona. Ši spalva Lietuvos vartotojams nepatraukli, iš tokio molio pagamintos plytos ar blokeliai prastai sukepa, todėl nepasižymi dideliu stiprumu ir yra neatsparūs šalčiui [1, 2]. Keraminis mūras, veikiamas įvairių veiksnių (šalčio, šilumos, drėgmės, kritulių, temperatūros pokyčių), pradeda atsilupinėti, skilinėti ir trupėti. Pirmiausia pradeda luptis vienos plytos paviršius, po to kitos, o galiausiai apirusios keraminės plytos neatlaiko gaunamų apkrovų ir suyra visa pastato siena. Norint pagerinti minėtas keraminių gaminių savybes bei efektyviai panaudoti įvairias atliekas ir technogenines žaliavas, pastoviai atliekami moksliniai tyrimai, kuriais įrodyta, kad daugelis atliekų gali būti sėkmingai naudojamos statybinių dirbinių, taip pat ir keraminių, gamyboje, gerinant jų savybes ir didinant ilgaamžiškumą [3, 4]. Atliekų bei technogeninių žaliavų panaudojimas yra kol kas gana ribotas, o tai susiję su tuo, kad gamybinės atliekos dažniausiai turi labai nepastovią cheminę bei fazinę sudėtį. Atliekose dažnai būna geležies, mangano, chromo, titano junginių, taip pat laisvo kalcio oksido [3].

Priklausomai nuo pagrindinės žaliavos – molio, taip pat nuo naudojamų technogeninių atliekų prigimties, cheminės bei mineralinės sudėties priklauso gaunamo keraminio gaminio fizikinės savybės bei spalva.

Siekiant pagerinti mechanines savybes ir padidinti atsparumą korozijai, metaliniai paviršiai yra atitinkamai apdorojami. Dažnai šios savybės pagerinamos, metalo paviršių padengiant fosfatine konversine danga naudojant geležies ar cinko fosfatą. Cheminių reakcijų metu, kurios vyksta apdorojant minėtais fosfatais metalinį paviršių, susidaro netirpi atlieka, vadinama fosfatiniu dumbliu, kuriame yra sveikatai pavojingų metalų (Zn, Ni ir kitų) [5]. Fosfotavimo dumblo cheminėje sudėtyje vyrauja Fe_2O_3 ir P_2O_5 , taip pat randami CaO , Al_2O_3 , Na_2O ir gana didelis išdegančių organinių medžiagų kiekis. Fe_2O_3 galėtų suintensyvinti keraminės šukės spalvą ir kaip, beje, ir Na_2O – sumažinti sukepimo pradžios temperatūrą. P_2O_5 galėtų padidinti stiklo fazės kiekį ir sumažinti vandens įmirkį, Al_2O_3 – praplėsti sukepimo intervalą. O norint gaminti didele šilumine varža bei dideliu tuštymėtumu pasižyminčią keramiką, į formavimo mišinį specialiai dedami išdegantys priedai. Taigi, savo chemine sudėtimi fosfotavimo dumblas galėtų būti tinkamas priedas statybinės keramikos gamybai.

Tyrimo metu, siekiant pagerinti gaminių sukepimą ir kitas fizikines-mechanines savybes bei padaryti gaminių spalvą patrauklesnę, buvo naudojamos metalo paviršiaus paruošimo (fosfotavimo) procesų metu susidarančios atliekos iš UAB „Elameta“ (Utena) ir UAB „Lanksti linija“ (Alytus) įmonių.

Darbo tikslas: ištirti fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblo priedo kiekio įtaką keraminės šukės sukepmui bei kitoms fizikinėms-mechaninėms savybėms, tame tarpe spalvai.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti Girininkų telkinio molio cheminę sudėtį bei keramines savybes.
2. Nustatyti mineralinės sudėties pokyčius Girininkų molio keraminėje šukėje jos degimo skirtingose degimo temperatūrose metu ir jų įtaką šukės fizikinėms savybėms.
3. Ištirti fosfavimo dumblo (FAU ir FAA) cheminę sudėtį bei fizikines savybes.
4. Nustatyti fosfavimo dumblo priedo kiekio įtaką keraminės šukės iš Girininkų molio sukepmui ir nuo jo priklausančioms fizikinėms savybėms.
5. Nustatyti fosfavimo dumblo priedo kiekio įtaką keraminės šukės iš Girininkų molio spalvai.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

Keraminių dirbinių kokybė priklauso nuo kokybiško žaliavų bei formavimo mišinio paruošimo, teisingo džiovinimo ir degimo parametrų parinkimo ir, svarbiausia, nuo naudojamų žaliavų mineralinės ir cheminės sudėties.

Keramikos gamyboje naudojamos dviejų rūšių žaliavos:

- plastiškos (įvairių rūšių molis, kaolinas);
- neplastiškos (šamotas, smėlis, feldšpatai, kvarcas, dažančios medžiagos, technogeninės atliekos ir pan.) [1, 6].

Statybinei ir dailiajai keramikai gaminti pagrindinės yra plastiškosios žaliavos. Neplastiškosios žaliavos vartojamos tik kaip priedas riebiam moliui liesinti ir sukepinimui pagerinti.

Dažnai keraminėje formavimo masėje utilizuojamos technogeninės atliekos tam, kad sumažinti šių atliekų, išvežamų į sąvartynus kiekius arba imobilizuoti keraminėje šukėje sunkiuosius (pavojingus sveikatai) metalų oksidus ir taip panaikinti jų neigiamą poveikį žmogaus sveikatai. Taip pat technogeninių žaliavų ir kitų atliekų panaudojimas keraminių dirbinių gamyboje leidžia sumažinti gaminių savikainą: mažiau suvartojama gamtinių žaliavų arba kuro degimo procese [7]. Pramonėje susidarančių atliekų priedais formavimo mišinyje galima pagerinti kai kurias keraminės šukės savybes, nes šios atliekos degimo metu veikia kaip plastiklis ar liesiklis, flusas ar spalviklis. Todėl labai svarbu susipažinti ir įvertinti kokį poveikį keraminių gaminių kokybei turi ne tik „įprastinių“ žaliavų, bet ir technogeninių atliekų sudėtis, granulometrija ir pan.

1.1. Plastiškos žaliavos

Molis – polimineralinės nuosėdinės uolienos, susidariusios cheminio bei hidroterminio dūlėjimo metu. Molis daugiausiai sudarytas iš kristalinės struktūros hidrosilikatinių mineralų. Mineralinėje molio sudėtyje dažniausiai randami hidrožėručiai, kaolinitas, chloritai, montmorilonitas, pirofilitas, alofanas [1, 6, 8, 9]. Taip pat molyje yra priemaišų – kvarco, feldšpatų, kitų silikatinių mineralų. Dažniausiai molis turi mineralinių ir organinių priemaišų – nuo to priklauso ir jo spalva. Pagal mineralinę sudėtį ir struktūrą molingos medžiagos skirstomos į:

kaolinitinius molius. Juose vyrauja mineralai kaolinitas $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, haluazitas. Išskirtinė šių molių savybė – didelis atsparumas aukštoms temperatūroms (iki 1770 °C);

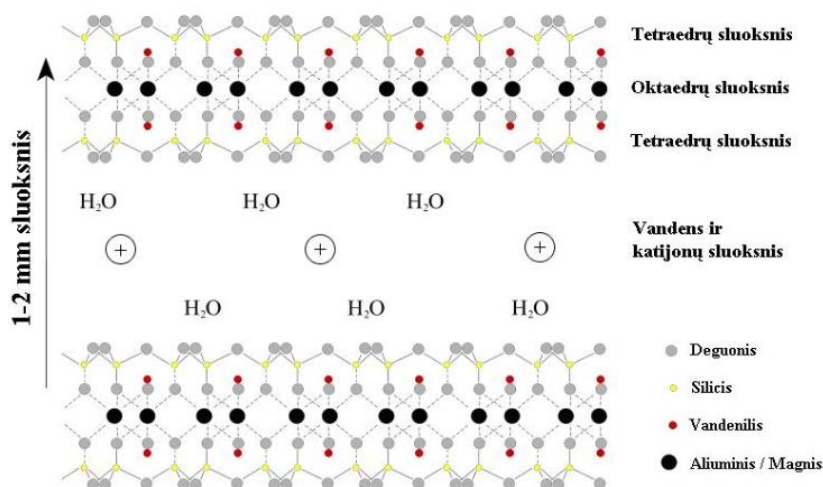
smektitinius (arba montmorilonitinius) molius. Čia pagrindinę dalį sudaro mineralai montmorilonitas $(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, monotermitas, nontronitas,

beidelitas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), saponitas bei jų geležingos atmainos. Išskirtinė šių molių savybė – labai brinksta vandenyje, yra plastiški, dėl to džiovinami ir degami gana nemažai susitraukia.

hidrožerutinius (ilitinius) ir polimineralinius molius. Tai yra labiausiai paplitusi, įvairios cheminės sudėties molių grupė. Pagrindiniai mineralai: ilitas ($(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$), muskovitas, glaukonitas ir kt. Paprastai šios grupės moliai turi nemažai priemaišų: karbonatų, lauko špatų, kvarco. Lietuvos moliuose vyrauja hidrožeručiai [1, 2, 6].

Moliai skiriasi savo plastiškumu, rišlumu, tankiu, taip pat ir sandara. Būdingas moliiui savybes (plastiškumą, rišlumą) suteikia molingoji substancija – smulktės, mažesnės kaip 0,005 mm kristalinės dalelės. Plastiškas molis limpa palietus, blizga pabraukus. Molis sugeria vandenį ir dujas, todėl, būdamas drėgnas, turi specifinį kvapą. Kiekviena plastiškos molio tešlos dalelė yra padengta vandens plėvele. Sausas molis įgeria daug vandens bei kitokių skysčių, dėl to padidėja jo tūris. Džiūdamas ir prarasdamas tarp dalelių esantį vandenį, molis netenka plastiškumo ir pradeda trauktis [10].

Molius sudaro įvairios sluoksninės silikatinės struktūros [11]. Pavyzdžiui, kaolinitą sudaro dvisluoksnė, o montmorilonitą – sudėtinga trisluoksnė struktūra. Todėl sluoksninių silikatų kristalai būna plokštelių, lapelių, žvynelių pavidalo. Montmorilonito mineralo trisluoksnė struktūra sudaryta iš 2 sluoksnių silicio deguoninių tetraedrų, kurie iš abiejų pusių apgaubia centrinį metalų (magnio, aliuminio, geležies) hidroksidų oktaedrų sluoksnį (žr. 1 pav.). Šie 3 sluoksniai išsidėstę pagal „sumuštinio“ principą, juos jungia įsiterpęs vandens sluoksnis. Tokie silikatiniai sluoksniai turi silpnai neigiamą krūvį ir geba natūraliai pritraukti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} bei kitus katijonus. Pastarieji geba pritraukti daugelį toksinių metalų, polinių organinių molekulių. Tokį sugėrimo procesą ir sąlygoja aktyvios teigiamą krūvį turinčios dalelės – katijonai.



1 pav. Montmorilonito mineralo struktūra

Molio struktūra jam leidžia paviršiuje išlaikyti ištirpusias druskas, metalų junginius ir vandens molekules. Druskų ir vandens adsorbicija ant dalelių suteikia moliui plastiškumo.

Molio cheminėje sudėtyje vyrauja SiO_2 ir Al_2O_3 . Be šių oksidų molio sudėtyje dar yra Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , laisvo bei chemiškai surišto vandens bei organinių priemaišų [1, 2, 6].

SiO_2 – pagrindinis molio komponentas, įeinantis į įvairių silikatų sudėtį arba būna laisvas, kvarcinio smėlio pavidalo. Lietuvos moliuose šio oksido gali būti iki 65 %. Didėjant SiO_2 kiekiui molyje, mažėja plastiškumas, susitraukimas džiūstant, išdegtų gaminių stiprumas. Keraminė šukė, suformuota iš hidrožerutinio molio, kuriame yra apie 60 % SiO_2 bei apie 20 % Al_2O_3 ir išdegta 1050 °C temperatūroje, pasižymi mažiausiu susitraukimu degant ir geriausiomis mechaninėmis savybėmis, taip pat didžiausiu atsparumu šalčiui [12].

Labai svarbus molio komponentas yra aliuminio oksidas (Al_2O_3). Al_2O_3 – labiausiai pageidautinas molių cheminės sudėties oksidas, moliuose sujungtas į hidroalumosilikatus [8]. Nuo jo kiekio labai priklauso keraminių gaminių savybės. Kuo daugiau molyje Al_2O_3 , tuo jis atsparesnis ugniai. Gryname kaoline yra apie 40 % Al_2O_3 . Lietuvos moliuose jo yra per mažai, tiksliai apie 15 %. Didėjant jo kiekiui, gerėja molio plastiškumas, didėja suformuotų, išdžiovintų ir išdegtųjų gaminių stiprumas ir ypač didėja molio atsparumas ugniai [1, 13, 14]. Dalis Al_2O_3 gali būti pakeista, siekiant pagerinti gaminio charakteristikas. Pavyzdžiui, pakeitus dalį Al_2O_3 chromo oksidu ar mangano oksidu, sumažinamas keraminės šukės stiprumas, o keraminės šukės spalva, priklausomai nuo chromo oksido kiekio, kinta nuo šviesiai rudos iki tamsiai rudos ar netgi žalios spalvos [15].

CaO ir MgO oksidai molyje daugiausia būna karbonatų (klinčių, dolomito arba magnezito (CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) pavidale. Lietuvos moliuose CaO būna net iki 13 %. CaO ir MgO oksidai mažina molio lydymosi temperatūrą ir siaurina sukepimo intervalą. Dėl šios priežasties sunku išdegti kokybiškus gaminius. Keraminė šukė gaunama poringa, mažo stiprio ir atsparumo šalčiui [3,4]. Ne daugiau kaip 0,3 % karbonatinių intarpų turintys moliai tinka plytų gamybai, o iš molių, kuriuose intarpų yra ne daugiau kaip 0,2 %, gaminamos drenos [16]. Svarbu ne tik intarpų kiekis, bet ir jų dydis. Molyje esantys didesni kaip 1 mm CaCO_3 intarpai yra žalingi, kadangi degimo metu jie skyla į CaO ir CO_2 . Susidaręs CaO hidratuojasi į Ca(OH)_2 . Reakcijai pasibaigus tūris padidėja maždaug du kartus ir dėl susidariusių vidinių įtempimų gaminys suyra. MgO poveikis analogiškas kaip ir CaO [1, 9].

Molyje visada yra geležies junginių, nudažančių keraminę šukę raudona, tamsiai geltona, pilka ar juoda spalvomis degimo metu. Geležies jonai Fe^{3+} atsakingi už raudoną ir geltoną spalvas, o Fe^{2+} jonai – keraminei šukei, degamai redukuojančioje aplinkoje, suteikia žalsvą bei

melsvą atspalvius [9]. Taigi tos pačios sudėties baltas ar pilkas molis, priklausomai nuo jame esančių geležies priemaišų derinių, gali turėti rožinį, žalsvą, rudą ar pilkai melsvą atspalvį [17].

Fe_2O_3 ir FeO – pagrindiniai molio dažantieji oksidai. Fe^{3+} buvimas gamtiniuose aliumosilikatuose yra labai svarbus dėl jo gebėjimo redukuotis į Fe^{2+} , o tai sudaro galimybes intensyvinti sukepimo reakcijas [1, 9]. Lietuvos moliuose paprastai randama nuo 5 iki 9 % Fe_2O_3 . Tokie moliai priskiriami prie molių su labai dideliu dažančiųjų oksidų kiekiu ir vartojami tik spalvotos šukės dirbiniams gaminti (statybinei keramikai ir majolikai) [1, 2, 6]. Priklausomai nuo šio oksido kiekio molyje bei degimo aplinkos keičiasi gaminių spalva (žr. 1 lentelę). Porceliano ir fajanso žaliavose Fe_2O_3 leistina ne daugiau kaip 1 – 2 %. „Baltas“ molis savo sudėtyje neturintis geležies gamtoje pasitaiko gana retai [6].

1 lentelė. Fe_2O_3 įtaka keraminės šukės spalvai

Fe_2O_3 kiekis, %	0,8	1,3	2,7	4,2	5,5	8,5	10
Spalva	balta	beveik balta	šviesiai geltona	geltona	šviesiai raudona	raudona	tamsiai raudona

Molyje geležis randama magnetito (Fe_3O_4), hematito (Fe_2O_3), limonito ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), getito ($Fe(OH)_3$), geležies oksido (FeO), piritu (FeS_2), juodojo sulfato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), siderito ($FeCO_3$) ir kitų junginių sudėtyje. Visi šie junginiai daro įtaką keraminės šukės spalvai [18].

Remiantis autorių [2, 19] duomenimis gamtinių aliumosilikatų degimo metu labiausiai kinta geležies junginiai. Fe_2O_3 yra labai jautrus krosnies atmosferos pokyčiams. Iš visų molyje esančių oksidų lengviausiai redukuojasi trivalentė geležis (Fe^{3+}) ar jos junginiai. Todėl įvykus tam tikriems atmosferos pokyčiams krosnyje gali pakisti keraminės šukės spalva.

TiO_2 taip pat priskiriamas dažantiems oksidams. Esant didesniai šio oksido molyje kiekiui, keraminė šukė nusidažo pilka spalva. Lietuvos moliuose TiO_2 būna tik iki 1 %, todėl didelės įtakos šukės savybėms jis neturi [6].

MnO taip pat gali turėti didelį poveikį molio telkinių spalvai. Jis dažnai randamas ugniai atspariame molyje įvairių koncentracijų ir įvairaus dydžio dalelėmis (gamyboje naudojamos mažesnės nei 40 mm dydžio dalelės). Mangano dioksidas gali suteikti juodai/rudą spalvą išdegtai keraminei šukei. Tamsumas iš dalies priklauso nuo krosnies atmosferos [20].

Na_2O ir K_2O oksidai žemina molių lydymosi temperatūrą, gerina sukepimą. Lietuvos moliuose būna nuo 2 iki 5 %.

SO_3 oksido buvimas molyje rodo, kad yra gipso ir geležies sulfidų. Gipsas išsiplauna į gaminių paviršių ir sudaro baltas dėmes, geležies sulfidai išpučia gaminius, dėl to pablogėja gaminių kokybė [6].

Kaitmenis sudaro organinės priemaišos, chemiškai į hidroaliumosilikatus ir kristalohidratus sujungtas vanduo ir karbonatų skilimo metu išsiskiriantis CO₂. Džiovinant gaminius, organinės priemaišos padidina jų susitraukimą, skatina plyšių atsiradimą [1, 9].

1.2. Neplastiškos žaliavos

Neplastiškos keraminės žaliavos labai įvairios. Liesikliai mažina molio susitraukimą džiūstant ir degant, džiovinimo jautrumą ir įtakoja formavimo struktūrą. Fliusai didina molio sukepimą, išdegantys priedai didina keraminės šukės porėtumą ir reguliuoja degimo procesą, o plastikliai gerina molio formavimosi savybes. Ugniai atsparių bei techninių dirbinių gamyboje naudojamos specialios žaliavos bei medžiagos [1, 2].

1.2.1. Liesinančios žaliavos

Liesinančios žaliavos dažniausiai yra: smėlis, dehidratuotas molis ir smulkintas gamybos niekalas – šamotas [1, 2]. Pjuvenos gali būti naudojamos kaip liesiklis ir kaip išdegantis priedas. *Smėlis* sumažina gaminių susitraukimą, nes lydosi aukštesnėje degimo temperatūroje, nei įprastai degami keraminiai gaminiai ir todėl nereaguoja su lydalu [1, 6].

Liesinančio priedo kiekis ir jo granulimetrinė sudėtis lemia galutinių keraminių gaminių kokybę [18]. Nuo naudojamo smėlio dalelių dydžio priklauso formavimo masei paruošti reikalingo vandens kiekis – kuo dalelės smulkesnės, tuo daugiau reikia sunaudoti vandens. Taip pat nuo smėlio dalelių dydžio priklauso suformuotų bandinių stipris bei defektų atsiradimas (plyšiai ir įtrūkimai, išorinio karkaso stiprumas). Taigi, smėlio frakcija turėtų būti parenkama tokia, kad bandinių kokybė būtų geriausia [18]. Į formavimo masę pridėjus iki 30 % kvarco, kurio dalelių dydis 0,005 – 0,05 mm bei 0,05 – 1,25 mm, gaunama labai šalčiui atspari keramika (2600 ciklų), tačiau jos vandens įmirkis sudaro 13 % [21]. Literatūroje [22] teigiama, kad 10 % stambaus smėlio priedas daro neigiamą įtaką gamino stipruminėms savybėms. Tačiau, autorius [21], nagrinėjęs 1–0,5 mm smėlio frakcijos poveikį keraminių plytų savybėms, nustatė, kad geriausias šios smėlio frakcijos priedo kiekis yra 10 %, nes daugiau kaip 20 % smėlio jau neigiamai veikia keraminių gaminių džiūstamąjį ir degamąjį susitraukimus, gniuždomąjį stiprį ir tankį.

Šamotas – tai degto ir susmulkinto molio grūdėliai. Jis vartojamas ugniai atspariems gaminiams, statybinei ir dekoratyviniams keramikai liesinti, smulkus – plonasiemens dailiosios keramikos gaminiams. Stambus šamotas efektyviau liesina, formavimo masė lengviau džiūsta, mažiau traukiasi [1, 2, 6, 9].

Dehidratuotas molis – tai žemoje temperatūroje (600 – 700 °C) gautas šamotas. Jį degant, molis praranda chemiškai surištą vandenį ir plastiškumą. Vartojamas statybiniame keramikoje, kai reikia suintensyvinti pusgaminių džiovinimą [2].

Gamtinė uoliena – *glaukonitinis smėlis* – gali būti naudojamas kaip molio formavimo mišinį liesinantis priedas. Tyrimais nustatyta, kad dėl didelio kvarco kiekio šioje uolienoje normaliai formavimo mišinio konsistencijai gauti reikalingas mažesnis vandens kiekis, gaunama mažesnio plastiškumo masė, o gaminiai su šiuo priedu mažiau traukiasi džiūstant [24].

Šiuo metu vis dažniau vietoje tradicinių liesiklių (smėlio ar išdegtų plytų skaldelės) arba kartu su jais keraminių dirbinių gamyboje naudojamos pramonės įmonėse susidarančios atliekos, pvz., šlakai, pelenai [25, 26] ar kitos medžiagos.

Aukštakrosnių šlakas gali būti laikomas kuro savybių turinčia atlieka, kadangi jame yra nemaža dalis kokso [25]. Tokiu būdu, naudojant aukštakrosnių šlaką galima ženkliai sutaupyti keramikos degimui reikalingos energijos. Be to, mineralinė aukštakrosnių šlako dalis gali pagerinti pagrindines keramikos savybes, tokias kaip mechaninis atsparumas. Aukštakrosnių dumblą sudaro daugiausiai geležies oksidai (hematitas, magnetitas ir viustitas), taip pat kvarcas, kalcio karbonatas (kalcitas) ir koksas. Šis dumblas sudarytas iš smulkių dalelių, kurios tinkamos įterpti į molio formavimo masę. Tą padarius padidėja išdegtos keramikos vandens įmirkis ir sumažėja mechaninis atsparumas [26]. Tokius rezultatus nulemia anglis ir geležies junginiai, esantys dumblo sudėtyje. Naudojant šias atliekas statybinės keramikos gamyboje, jų kiekis turi būti minimalus, apie 5 % (masės).

Šiluminėje elektrinėje susidarančių akmens anglies pelenų priedas keramikos gamyboje gali būti naudojamas kaip liesiklis arba kaip priedas intensyvinantis keraminių plytų sukepimo procesą, dėl ko padidėja jų stipris gniuždant ir sumažėja vandens įmirkis [27]. Gaminiai sukepa per trumpesnę laiką, o tai reiškia, kad sumažėja energijos sąnaudos, o tuo pačiu ir galutinio gaminio kaina. Teigiama, kad į formavimo mišinį įdėjus 10 % akmens anglies pelenų, gaunama nekenksminga sveikatai (kenksmingų medžiagų išsiplovimas žymiai mažesnis už normas) keraminė šukė, pasižyminti cheminiu atsparumu, geromis mechaninėmis savybėmis [27].

1.2.2. Fliusuojantys priedai

Fliusuojantys priedai padeda susidaryti lydalui, esant žemesnei temperatūrai. Vieni iš jų lydosi aukštesnėje temperatūroje, bet, reaguodami su molio mineralais, sudaro junginius, kurie lydosi žemesnėje temperatūroje negu grynas molis (CaCO_3 , dolomitas, magnезitas, talkas ir kt.). Kiti fliusai patys lydosi gaminių degimo temperatūroje (feldšpatai, pegmatitas, nefelino sienitas, maltas stiklas, metalurgijos šlakai, piritro degenos ir kt.) [1, 8].

Autorius [28] teigia, kad *karbonatiniai priedai* (iki 5 %) didina gaminių atsparumą šalčiui tik tada, kai jie smulkiai sumalti, t. y. priedo dalelės yra mažesnės nei 0,063 mm. Nustatyta, kad *dolomito* kiekį formavimo masėje galima didinti net iki 80 %. Gaunama nauja, netradicinė, hidrauliškai aktyvi keramika. Tačiau tokios sudėties gaminiai turi būti gaminami pussausio

presavimo būdu ir degami 200–250 °C žemesnėje nei įprastinės keraminės plytos temperatūroje. Naudojant šią gamybos technologiją, gaunama didesnio stiprumo keraminė šukė.

Talko (magnio hidrosilikato ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)) priedas formavimo masėje suteikia keraminei šukei stiprumo [29].

Feldšpatai – kitaip dar vadinami putnagais, lauko špatais – yra silikatų klasės mineralai. Feldšpatai būna kalio, natrio ir kalcio atmainų: albitas ($\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), ortoklazas ($\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), anortitas – $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ir kt. Feldšpatai yra pagrindiniai glazūrų bei keraminių masių komponentai. Jie degimo metu lydosi ir sąveikauja su kitais komponentais, taip gerokai sumažindami keraminės masės lydymosi temperatūrą ir padidindami jų klampumą [30].

ES šalyse utilizuojama iki 40 % anglies degimo produktų: pelenų, šlakų, katilinių šlakų, fosfogipso. *Metalurgijos šlakai ir pelenai* plačiai naudojami stiklo ir stiklo-keramikos produkcijos gamyboje kaip fliusai [30]. Nustatyta, kad reguliuojant šių šlakų dalelių dydį ir degimo temperatūrą, galima keisti gaminių tankį, susitraukimą, vandens įmirkį [31].

Malto stiklo laužas žemina keraminės šukės sukepimo temperatūrą ir didina lydalo kiekį [1,32, 33]. Įmaišius į formavimo masę daugiau kaip 2,5 % malto stiklo, sumažėja keraminės šukės vandens įmirkis ir padidėja stiprumas [33]. 10 % malto stiklo priedas formavimo mišinyje padidina ne tik bandinių stiprį gniuždant, jie taip pat yra tankesni bei atsparesni šalčiui (iki 300 ciklų) [34]. Nustatyta, kad smulkinto stiklo priedas (frakcija < 0,5 mm) gerina keraminės šukės sukepimo parametrus: sukepimo pradžia persistumia į žemesnę temperatūrą, padidėja sukepimo temperatūros intervalas ir gaminių stipruminės savybės (~30 %) [33].

Malto stiklo laužo granulometrija turi įtakos keraminių gaminių kokybei. Stiklo priedas turi būti didelio dispersiškumo. Naudojant mažo dispersiškumo stiklo laužą, degimo metu jis prasiskverbia ir difunduoja į gaminio paviršių [31].

Autorius [35] nagrinėjo smulkiadispersio stiklo priedo kiekio įtaką lengvai lydžių hidrožerutinių molių sukepinimui. Į formavimo mišinį buvo dedama 10 %, 20 % ir 50 % smulkiadispersio stiklo priedo. Nustatyta, kad stiklo priedas praplėtė sukepimo intervalą nuo 75 °C iki 200 °C ir sumažino bandinių lydymosi pradžios temperatūrą 60 °C.

Malto stiklo laužo priedas taip pat yra molio formavimo masės liesiklis: jis mažina formavimo drėgmę ir gaminių džiūstamąjį susitraukimą [6].

Darbuose [9, 36] tirtas glaukonitinio smėlio poveikis keraminės šukės savybėms ir nustatyta, kad jo priedas pagreitina keraminės šukės sukepimo procesus. Naudojant 15–20 % šio priedo, sumažinama degimo temperatūra, 30 – 41 % padidėja stipris lenkiant, keraminės šukės vandens įmirkis yra mažesnis nei 5 %. Taigi, glaukonitinis smėlis keramikoje gali būti naudojamas kaip fliusuojantis priedas.

Dideli *marmuro ir granito atliekų kiekiai* susidaro dekoratyvinių akmenų pjovimo, kapojimo ir poliravimo procesų metu [37]. Tyrimais nustatyta, kad granito atliekas galima panaudoti keraminių gaminių gamyboje. Į formavimo masę pridėjus iki 50 % granito ir marmuro atliekų, keraminės šukės mechaninės savybės išlieka nepakitę, tačiau keraminė šukė sukepa mažesnėje temperatūroje [38, 39].

Mineralinės vatos gamybos atliekos – tai silikatinė $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ sistema. Mineralinės vatos atliekas sudaro neišplaušinto lydalo gabaliukai (centrifugavimo atliekos) ir produkcijos gamybos atliekos (plaušinės mineralinės vatos atliekos). Nustatyta, kad mineralinės vatos atliekos gali būti naudojamos sukepusios keramikos dirbinių gamyboje [6, 40]. Pakeitus lengvai lydaus molio (Dysnos telkinio) formavimo mišinyje 20 % smėlio į mineralinės vatos atliekas ir suformuotus bandinius išdegus 1040 °C temperatūroje, gaunama sukepusi keramika, kurios vandens įmirkis – tik 2,02 %, o tankis 2169 kg/m³.

Nustatyta, kad bandiniuose su degtos mulitinės vatos atliekomis susidaro iki 50 % mažesnio skersmens poros ir kapiliarai. Didinant mulitinės vatos atliekų priedo kiekį iki 15 %, keraminės šukės vandens įmirkis yra mažesnis nei 4 %. Todėl, naudojant šią atlieką molio formavimo mišinyje, galima gaminti sukepusią keramiką [40].

1.2.3. Plastifikuojantieji priedai

Plastifikuojantieji priedai ne tik gerina per mažo plastiškumo molio formavimosi savybes. Jie taip pat mažina jautrumą džiovinant, didina išdegtų gaminių stiprumą [6]. Plastikliais gali būti naudojami smulkiadispersiniai *ugniai atsparūs, sunkiai lydūs bei bentonitiniai moliai* [41, 42], anglies gavybos atliekos ir sodrinimo atliekos, paviršiaus aktyvios medžiagos bei elektrolitai [6]. Pavyzdžiui, pridėjus *natrio lignosulfonato* (PAM) priedo nuo 0,1 iki 1 %, formavimo masės plastiškumas padidėja dėl adsorbcinės plėvelės, susidarančios ant molio mineralų [6].

1.2.4. Išdegantys priedai

Išdegantys priedai dažniausiai vartojami termoizoliacinių medžiagų ir statybinės keramikos gamyboje, nes išdegdami palieka poras, dėl to mažėja keraminės šukės tankis, gaminys tampa lengvesnis [2], didėja jo šiluminė varža, tačiau jis įgeria daugiau vandens ir yra mažesnio stiprumo [20]. Išdegančiais priedais keraminėje formavimo masėje gali būti trupintos durpės, medžio pjuvenos [2,21], kai kurios maisto ir kitų pramonės šakų gamybos atliekos. Kaip pvz., grikių [43, 44] ar ryžių lukštai [45, 46], saulėgražų kevalai [47, 48], hidrolizinis ligninas, polistireninis putplastis, popieriaus gamybos atliekos [6, 9, 49] ir t.t. Reikia paminėti, kad dauguma išdegančių priedų degdami išskiria tam tikrą šilumos kiekį, dėl kurio pagerėja

keraminės šukės sukepimas ir gaminių galima degti šiek tiek žemesnėje temperatūroje. Taigi, sumažėja energijos sąnaudos.

Lietuvoje statybinės keramikos gamyboje kaip išdegantis priedas dažniausiai naudojamas medienos perdirbimo atlieka – *pjuvenos*. Pjuvenos, be jau išvardinto poveikio keraminei šukei, padidina gaminių atsparumą šalčiui [21]. Taip pat medžio pjuvenos, durpės yra ir liesikliai. Jos armuoja molio masę, gerina formavimo savybes, mažina plyšių atsiradimo tikimybę džiovinant.

Remiantis literatūros duomenimis *naftos koksą* keraminių dirbinių gamyboje galima naudoti kaip išdegantį priedą. Gaunama poringa keraminė šukė, kurios savybės (tankis, vandens įmirkis) yra geresnės, nei naudojant pjuvenas [6]. Tačiau tokie rezultatai gaunami tada, kai naftos koksas prieš naudojimą modifikuojamas, pagaminant emulsiją su mazutu, vandens ir aktyviųjų paviršiaus medžiagų priedais. Po to, prieš dozuojant ir įmaišant į formavimo masę, koksas sumaišomas su pjuvenomis ir smėliu iki žemės konsistencijos. Taip paruošta formavimo masė yra homogeniška, o išdegtos poringosios keraminės šukės makrostruktūra – geriausia. Kai naudojamas nemodifikuotas naftos koksas, keraminės šukės defektingumą nusako mažas tankis ir mažas gniuždymo stipris [6].

Dauguma *panaudotų padangų* gumos sunaudojama cemento pramonėje, nes degant padangoms susidaro aukšta temperatūra, dėl kurios sumažėja gaminių degimui reikalingo kuro sąnaudos. Tačiau buvo atlikti bandymai ir jų metu mėginta pritaikyti padangų gumą keraminės šukės savybių pagerinimui [50]. Tyrimo metu nustatyta, kad gumos priedas daro įtaką keraminių bandinių savybėms, tokioms kaip tankis, vandens įmirkis, atsparumas ugniai ir poringumas. Bandymais nustatyta, kad į formavimo mišinį pridėjus 5–10 % panaudotų padangų gumos ir degant pusgaminius 1000 °C temperatūroje, gautos keraminės šukės charakteristikos yra tokios: bendras susitraukimas 10 – 16 %, šukės tankis 1551 – 1729 kg/m³, gniuždymo stipris 6–10 MPa, atsparumas šalčiui vienpusio šaldymo ir atšildymo būdu 33 – 52 ciklai [50].

Celiuliozės ir popieriaus gamybos metu susidaro nuotekos, kurias išvalius valymo įrenginiuose lieka dumbas, kuriame yra medžio plaušenų ir kaolino. Panaudojus šį dumblą keraminės šukės gamybai, pastebėta, kad sumažėja gaminių degimui reikalingo kuro kiekis, tačiau padidėja keraminės šukės vandens įmirkis ir sumažėja gaminių stiprumas [33]. Taip pat nustatyta, kad kartono atliekas perdirbus į granules ir įmaišius į keraminę formavimo masę vietoje smėlio, jos padidina poringos keraminės šukės stiprį gniuždant, sumažina tankį ir šilumos laidumo koeficientą. Popieriaus atliekos gali būti naudojamos vietoje pjuvenų ar kitų išdegančių priedų, norint padidinti gaminių poringumą ir sumažinti jų svorį [6].

Sapropelis – biologinės kilmės ežerų dugno nuogulos, susidariusios žūstant augalams, planktonams ir kitiems organizmams [51]. Pagal degimo metu susidarantį pelenų kiekį sapropelis skirstomas į organinį, turintį iki 30 % pelenų, ir labai peleningą (30 – 85 % pelenų).

Priklausomai nuo pelenų sudėties labai peleningas sapropelis skirstomas į silikatinį, kalkinį ir mišrųjį. Pastarasis turi maždaug vienodą kalcio ir silicio oksidų kiekį. Esant dideliems sapropelio kiekiams Lietuvoje ir žinant tai, kad sapropelyje yra oksidų, tokių kaip SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , SO_3 , buvo nuspręsta jį panaudoti keraminių dirbinių gamyboje [51, 52]. Buvo tiriama keraminės šukės šiluminio laidumo priklausomybė nuo sapropelio priedo kiekio mišinyje. Didinant sapropelio kiekį nuo 0 iki 2 %, sausos keraminės šukės tankis ir šilumos laidumas mažėja. Toliau didinant sapropelio kiekį iki 4 %, šie rodikliai išlieka tokie patys. Taip pat iširta, kad sapropelis gali būti naudojamas keramzito gamyboje [52], nes degant 1070 – 1130 °C temperatūroje bandiniai, suformuoti iš mažai karbonatinių intarpų turinčio molio su 3 – 5 % organinio sapropelio priedo, labai gerai pučiasi.

1.2.5. Spalvinantieji priedai

Spalvinantieji priedai pakeičia keraminės šukės spalvą, suintensyvina ją arba suteikia jai tam tikrą atspalvį. Natūralią molio spalvą galima pakeisti natūraliais ir dirbtiniais pigmentais, tiesiog oksidais bei pramonės įmonėse susidarantiomis atliekomis [13].

Molius įprasta grupuoti pagal spalvas priklausomai nuo to, kokios spalvos jis yra. Molį „nuspalvina“ jame esantys mikroelementai – vario, geležies, magnio ir kiti jonai (chromoforai). Dažniausi yra pilkos ir rudos spalvos moliai, bet yra ir juodieji, žydrieji, rausvieji, baltieji bei kitų spalvų ir atspalvių moliai. Pavyzdžiui, Maroko Atlaso kalnuose susiformavusiam moliui (gasului) (beje, kaip ir Lietuvos moliui) būdinga raudonai rusva spalva, Bulgarija garsi žydruoju moliu, o Viduržemio jūros ar Uralo molis žalsvai pilkas [53]. Raudonas molis sudarytas daugiausia iš aliuminio ir kalio silikatų, geležies oksido, kalcio ir magnio karbonatų.

Glaukonitinė uoliena (žalioji žemė) dar vienas keraminės šukės natūralus pigmentas. Nustatyta, kad didinant glaukonitų kiekį molio formavimo mišinyje nuo 10 iki 30 %, keraminės šukės spalva intensyvėja, tamsėja [1, 6, 54].

Kaolinas – nuosėdinė uoliena sudaryta iš kaolinito ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir kvarco, dar vadinama baltuoju moliu, nes dažniausiai būna baltos spalvos. Bet šis „baltasis molis“, priklausomai nuo dažančių oksidų priemaišų kiekio, gali turėti gelsvą, pilką ar žalsvą atspalvį [6, 55]. Kaolino molis yra atspariausias ugniai ir mažiausiai užterštas dažančiais oksidais.

Kalcio jonų turintys pigmentai yra kreida, kalcitas, marmuro milteliai, gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gamtoje randami mišinyje su moliu. Kalcio-magnio-silikatas – baltas pigmentas [56]. Kaitinant, CaCO_3 skyla į CaO ir CO_2 . CaO keraminės šukės degimo metu dalyvauja reakcijose su tam tikrais oksidais, esančiais formavimo mišinio sudėtyje, susidarant šviesios spalvos silikatams (pvz., anortitui, augitui, melilitui, hegenbergitui, diopsidui, volastonitui), aluminatams, feritams ar kitiems junginiams [9].

Kai kurie gamtiniai baltos spalvos, bet blogų dažomųjų savybių junginiai, pvz., kreida, talkas, dolomitas, gipsas, kaolinas, asbestas, baritas ir kt., naudojami kaip užpildai, arba kaip substratai organiniams pigmentams [57].

Raudonoji (degta) ochra „Ocker rot“ – natūralus žemės pigmentas, gaunamas išdegus geltonąją ochrą. Išdegta ochra gali būti raudono, plytinio ar rusvo atspalvio. Dažanti sudėtinė dalis – geležies (III) oksidai [55].

Dirbtiniai pigmentai – žmogaus susintetintos medžiagos, gaunamos cheminių reakcijų metu, pasižyminčios tam tikromis savybėmis: spalva, spalvos intensyvumu ir grynumu, dengiamąja geba, dispersiškumu, imlumu rišikliui, atsparumu šviesai ir aplinkai ir kt., kurias nulemia pigmentų cheminė sudėtis, kristalinės struktūros, dalelių dydis ir kiti paviršiaus morfologiniai ypatumai. Senuosiuose rankraščiuose minimas ankstyvas spalvos pakeitimas išdegant mineralus, kurie yra vadinami pusiau sintetiniais pigmentais. Išdegti geležies bei mangano raudoni ir juodi pusiau sintetiniai pigmentai nustatomi neolito akmens, sienų tapyboje bei keramikoje [58].

Baroko laikotarpio dailininkai vartojo natūralius ir dirbtinius pigmentus bei organinius dažus. Pigmentai – švino baltasis, švino surikas, Neapolio geltonasis, vermiljonas, vario žaliasis, vario rezinatas ir smalta buvo gaminami dirbtiniu būdu [59]. *Malachitas* – žalios spalvos pigmentas, bazinis vario karbonatas, gaunamas iš mineralo malachito. *Neapolio geltonasis* – dirbtinis ryškiai geltonos spalvos pigmentas, švino stibiatas. *Smalta* – dirbtinis mėlynos spalvos pigmentas, (K, Co, Al) silikatas, smulkiai sumaltas mėlynos spalvos stiklas. Šis pigmentas dažniau buvo vartojamas Šiaurės Europoje – Vokietijoje, Olandijoje, nes čia jis buvo ir gaminamas. Pietų Europos dailininkai dažniau vartojo ultramariną. Smaltos gamyba buvo sudėtinga. Kobalto rūda (smaltinas) buvo kasama (Saksonijoje), vėliau, ją kaitinant, susidarydavo kobalto oksidas. Pastarojo mišinys su kvarcu bei potašu buvo lydomas. Gauta mėlynos spalvos stiklo masė vėliau buvo smulkinama ir naudojama kaip pigmentas [59]. *Švino baltasis* – dirbtinis baltos spalvos pigmentas, kurio pagrindinė sudedamoji dalis – švino karbonatas. Tai vienintelis baltas pigmentas, kurį vartojo XVII-XVIII amžiaus tapytojai. Švino baltasis atstojo šviesą tapyboje, jis buvo maišomas su visais dažais, kuriuos reikėjo pašviesinti, juo taip pat buvo šviesinamas gruntas [59]. *Švino surikas* – švino oksidas Pb_3O_4 – dirbtinis raudonos spalvos pigmentas, gaunamas ilgai kaitinant šviną ar švino baltąjį pigmentą [59].

Mineraliniai geležies pigmentai – špinelio formos juodi ir rudi geležies oksidai, susidarę esant aukštai temperatūrai: magnetitas Fe_3O_4 , maghemitas γFe_2O_3 , hercinitas $FeAl_2O_4$, taip pat ochras, sudarantis raudonas hematitas Fe_2O_3 bei geltonas getitas $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Kad junginys būtų juodos spalvos, jame turi būti Fe (II ir III), bet abu jonai aptinkami tik magnetite [60].

Kobalto junginiai plačiai naudojami kaip pigmentai, o jų spalvinė paletė gali būti išties plati: mėlyni, žalsvi, geltoni, rudi, juodi, violetiniai. Mėlyną, žalią arba rausvą spalvas junginiams

suteikia Co^{2+} jonai. Kobalto jonų savybė suteikti intensyvią spalvą visuomet domino keramikus, porceliano meistrus, chemikus technologus. Buvo siekiama neapsiriboti vien mėlyna ir sukurti kitų spalvų kobalto glazūras. Iliojaus universiteto keramikos laboratorijose, naudojant oksidų mišinius įvairiomis proporcijomis: 0,2 Na_2O ; 0,6 MgO ; 0,0–1,4 Bi_2O_3 ; 0,5–4 SiO_2 ; 0,2 CoO , išgauti violetinių – rausvų atspalvių pigmentai [60].

Keraminės šukės spalvą galima keisti ne tik naudojant natūralius ar dirbtinius pigmentus. Spalva gali kisti dėl degimo metu keraminėje šukėje vykstančių mineralinės sudėties pokyčių, kuriuos įtakoja įvairių medžiagų (atliekų), susidarantių pramonės įmonėse, priedai. Naujai susidarantių junginių spalva įtakoja keraminės šukės spalvą [34, 35]. Pavyzdžiui, jei degimo metu susidaro mineralai melilitas ir kalcio piroksenai (augitas, hedenbergitas), į kurių sudėtį yra įsiterpusi geležis, šukė pašviesėja [61]. Anortito $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mineralas yra baltas ar šviesiai pilkas, todėl keraminė šukė degimo metu jam susidarius irgi įgauna blankesnę atspalvį [62].

Iš boksito uolienos išgaunant aliuminį, susidaro atlieka – „raudonasis dumblas“ [63]. Jo sudėtyje randama SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 ir kitų cheminių elementų oksidų. Raudonasis dumblas kaip priedas buvo naudojamas keraminių dirbinių (porceliano ir stiklo keramikos) gamyboje. Tyrimais nustatyta, kad didėjant šio priedo kiekiui, kinta keraminės šukės spalva nuo gelsvos iki juodos [64]. Spalvą įtakoja geležies jonai (Fe^{3+}) esantys dumble. Taip pat nustatyta, kad šio dumblo priedas padidina keraminę šukės tankį bei stiprumą lenkiant ir gniuždant [65]. Taigi, boksito perdirbimo atliekos keramikos pramonėje gali būti naudojamos kaip pigmentas ir kaip sukepimą gerinantis priedas.

Keraminės šukės spalva ir sukepimas taip pat priklauso ir nuo *degimo aplinkos*. Ji gali būti oksiduojančioji, neutrali, redukuojančioji. Degimo aplinka priklauso nuo kurui sudeginti naudojamo oro kiekio. Oksiduojančioji aplinka susidaro, kai dūmuose būna 4 – 5 % deguonies, neutrali – apie 1 – 5 %, o redukuojančioji – < 1 % [33, 34]. Redukuojančioji aplinka dar apibūdinama CO kiekiu dūmuose. Oksiduojanti aplinka krosnyje gali prislopinti geležies oksido suteikiamą keraminei šukei raudoną spalvą iki kreminės, kai tuo tarpu redukuojanti aplinka, priešingai, suteikia tamsiai rudą ar melsvą metalo atspalvį [24, 25]. Keraminėje šukėje susidaręs hematitas dažniausiai suteikia raudoną atspalvį [66], tačiau, autoriaus [9] teigimu, degant redukciniėje aplinkoje 600 °C temperatūroje kaolinitinio molio keraminę šukę, kurioje yra hematito, susidaro magnetitas, o keliant temperatūrą iki 850 – 900 °C, palaipsniui susidaro hercinitas FeAl_2O_4 . Keraminė šukė tamsėja ir įgauna juodą atspalvį. Hercinito kiekis auga, keliant temperatūrą iki 1000 °C.

Įrodyta, kad redukuojančiųjų dujų terpėje Fe^{3+} jonai virsta Fe^{2+} jonais, o šie labai intensyvina aliumosilikatuose susidarantių termodinamiškai stabilių ir pageidaujamų kristalinių fazių:

mulito, anortito, diopsido, volastonito reakcijas [8]. Divalentės geležies silikatai lydosi 50 – 100 °C žemesnėje temperatūroje negu trivalentės geležies [8].

Norint pagaminti redukuojančioje aplinkoje metalinį žvilgesį turinčius keraminius gaminius, į molio formavimo mišinį dedami vario, cinko, nikelio, kobalto, geležies ir mangano oksidai. Kartais, baigiantis degimui, į krosnį prikraunama sakingų malkų. Degios medžiagos šioje temperatūroje negali sudegti, o susidaręs anglies monoksidas prasiskverbia į dirbinio šukę, molyje esančios geležies dalelės susilydo, įgyja metalo spalvą [8].

Ištirpusios druskos (Na_2SO_4 , NaCl) taip pat turi įtakos keraminės šukės spalvai. Dažnai šukės paviršius tampa margas (rusvame fone gelsvos ar balsvos zonos) arba pasidengia baltomis išsūdomis [9].

1.2.6. Kiti priedai

Pavojingos atliekos – tai medžiagos, susidarancios buityje ir įvairiose pramonės šakose, kurios gali padaryti žalos žmogaus ar gyvūnų sveikatai ir aplinkai [67]. Šios medžiagos turi būti atitinkamai apdorojamos ir šalinamos. Kaip minėta anksčiau, viena iš įvairių priedų panaudojimo keraminių mūro gaminių gamyboje kryptis – technogeninių medžiagų utilizavimas. Keraminė šukė su šiais priedais, be kokybinių gaminiui keliamų reikalavimų, turi atitikti ir ekologinius bei eksploatacinius reikalavimus.

Metalo paviršiaus paruošimo dažymui įmonėse susidaro daug atliekų (dumblo), kurios taip pat galėtų būti imobilizuotos keraminėje matricoje. Į dažyklą patenkančios metalinės detalės ir gaminiai paprastai būna užteršti tam tikrais teršalais, susidaranciais įvairiuose gamybos procesuose konservavimo, sandėliavimo, transportavimo metu. Tai gali būti darbiniai ir konservaciniai tepalai, šlifavimo ir poliravimo pastos, o taip pat oksidai, nuodegos, rūdys ir kt. Visus šiuos teršalus būtina pašalinti, užtikrinant gerą dangos sukibimą su metalo paviršiumi. Šiuo metu Lietuvoje veikiančiose miltelinio dažymo dažyklose tepalai nuo metalo paviršiaus šalinami panardinant ir purškiant. Taikant panardinimo metodą, naudojami arba šarminiai tirpalai (pH 10 – 11) arba kombinuoti tepalus šalinantys – fosfatuojantys tirpalai (pH 4,2 – 5,8). Šis procesas vadinamas dengimu konversine danga. Konversinė danga sudaryta iš geležies ar cinko fosfatų [68]. Atidirbę fosfatavimo tirpalai neutralizuojami surišant geležies ir sunkiųjų metalų jonus į netirpius hidroksidus ir pašalinant kartu su nuosėdomis. Nuosėdos atskiriamos filtruose arba nusodintuvuose, o nuskaidrėjęs vanduo gali būti išleistas į kanalizaciją. Fosfatuojant susidaro atlieka – fosfatavimo dumblas, kurio sudėtyje gali būti CaO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 bei ZnO [69].

Metalo dirbinių gamybos metu, vykstant galvaninio padengimo chromu procesui, susidaro nuotekos, kurios paprastai apdorojamos derinant fizikinius ir cheminius metodus. Pirmiausia

vykdoma cheminė Cr^{6+} redukcija iki Cr^{3+} divalentės geležies sulfatu ar sulfitiniais sieros junginiais esant $\text{pH} \leq 2,5$. Toliau nuotekos neutralizuojamos natrio hidroksido tirpalu arba kalkių pienu tam, kad Cr^{3+} (ir kiti metalai) nusėstų netirpaus hidroksido pavidalu. Vykstant tokiam apdorojimui susidaro dumblas, kurio sudėtyje yra chromo ir kitų sunkiųjų metalų, pasižyminčių dideliu judrumu [70]. Chromo koncentracija šiame dumble svyruoja maždaug nuo 1 iki 23 % [70]. ES šalyse iš 4000 metalo paviršiaus paruošimo pramonės įmonių per metus susidaro maždaug 150 000 t dumblo [70].

Metalo paviršiaus paruošimo dumblo (tiek fosfotavimo, tiek galvaninio) sudėtyje esančius metalus galima stabilizuoti keraminėje matricoje. Keraminės šukės degimo metu vykstant reakcijoms tarp molio mineralų ir tam tikrų atliekose esančių elementų susidaro mineralai (pvz., ZnCr_2O_4 , ZnFe_2O_4), į kurių struktūrą yra įsiterpę Zn, Cr ar kiti elementai [5, 70, 71]. Ir kai kurie iš susidariusių mineralų teigiamai įtakoja keraminės šukės savybes (padidėja gaminių stipris [71]).

Nustatyta, kad galvaninio padengimo chromu dumblas gali būti naudojamas kaip priedas statybinių keraminių dirbinių gamyboje. Rekomenduojamas ne didesnis kaip 5 % šio dumblo miltelių priedo kiekis, 1050 °C degimo temperatūra ir 4 h degimo trukmė [70]. Naudojant šį degimo režimą, chromo jonų koncentracija filtrate iš keraminės šukės su 5 % dumblo priedo, degtos 4 h 1000 – 1050 °C temperatūrų intervale, yra mažesnė už 0,1 mg/l ribinę chromo koncentraciją gamtinėje aplinkoje. Galvaninio padengimo chromu dumblo cheminėje sudėtyje esantis Cr (iš dalies) keraminėje šukėje yra stabilizuojamas ZnCr_2O_4 junginio struktūroje. Kuo temperatūra aukštesnė, tuo šio junginio susidaro daugiau [70]

Tyrimais, atliktais su galvaninėmis atliekomis iš dviejų Serbijos metalo paviršiaus ruošimo įmonių, buvo nustatyta, kad mišinys, sudarytas iš molio ir cinkavimo atliekų, neblogina keraminės šukės fizikinių ir cheminių savybių ir gali būti naudojamas keraminių plytų gamyboje [72]. Formavimo masė buvo ruošiama su dviem skirtingais dumblais, pridedant 3 ir 6 % dumblo. Atlikus bandymus nustatyta, kad keraminės šukės su 3 % dumblo savybės (poringumas, vandens įmirkis bei stipris gniuždant) yra tokios pat, kaip ir šukės be priedų. Be to, sunkiųjų metalų išsiplovimas iš keraminės šukės atitiko leistinas normas. Nustatyta, kad sveikatai pavojingi metalų (Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb ir Zn) jonai sėkmingai buvo imobilizuoti keraminėje šukėje. Padidinus formavimo mišinyje dumblo priedo kiekį iki 6 %, didėja vandens įmirkis ir išsiplaunančio cinko kiekis, tačiau kartu didėja ir bandinių stiprumas [72].

Ištirta galvaninių nuotekų valymo dumblo priedo kiekio priklausomybė keraminės šukės, išdegtos 960 °C temperatūroje, susitraukimui, vandens įmirkiui, atsparumui šalčiui bei stiprumui gniuždant, o taip pat dominuojančių sunkiųjų metalų (Fe, Zn, Cu ir Ni) išsiplovimui [73]. Nustatyta, kad 1 – 3 % šio dumblo priedo nedarė neigiamos įtakos keraminės šukės fizikinėms-

mechaninėms savybėms. Didesnis šio dumblo kiekis mažina keraminės šukės stiprį gniuždant. Tačiau bandiniai su 10 % dumblo atitiko reikalavimus, keliamus mūro gaminiams, o sunkiųjų metalų išsiplovimo kiekiai neviršijo leistinų.

Panašūs bandymai buvo atlikti su keramine šuke, pagaminta iš formavimo mišinio, kurio sudėtyje buvo keičiamas nikelio hidroksido (dažnu galvaninio dumblo komponentu) priedo kiekis (1, 2, 3 ar 10 %) [74]. Nustatyta, kad 10 % Ni(OH)₂ priedas stiprį gniuždant sumažina apie 50 %, o išsiplovusio nikelio kiekiai (vandens – keramikos santykis 10:1) neviršija leistinų kiekių.

Naftos perdirbimo, amoniako, metanolio ir kitų medžiagų gamybos įmonėse naudojami katalizatoriai, kurie, pasibaigus jų aktyvumo laikui, yra vežami į sąvartynus. Nustatyta, kad katalizatorių atlieka gali būti panaudota statybinės keramikos dirbinių gamyboje [39, 49, 75]. Iširta, kad šis priedas mažina keraminės šukės degimo temperatūrą, didina gaminių stiprį gniuždant ir mažina vandens įmirkį bei poringumą. Katalizatoriaus sudėtyje esantis Fe₂O₃ suteikia keraminei šukei tamsiai raudoną spalvą, o sunkiųjų metalų jonai (Zn, Ni), esantys atliekos sudėtyje, keraminės šukės degimo metu įsiterpia į kitų junginių struktūrą. Todėl iš keraminių dirbinių išsiplaunančių pavojingų medžiagų kiekiai neviršija leistinų [75]. Iširtos keraminės šukės savybės keičiant katalizatoriaus (GP-534) atliekos kiekį nuo 5 % iki 20 % bei degimo temperatūrą nuo 750 °C iki 1150 °C [39]. Nustatyta, kad optimaliausias šio priedo kiekis – 5 %, nes esant didesniai jo kiekiui formavimo mišinyje, mažėja gaminių stipris gniuždant.

Fizikiniai ir cheminiai kaitinamo molio pokyčiai. Keraminių gaminių degimas – pagrindinė technologinė operacija. Fizikiniai ir cheminiai kaitinamo molio, o taip pat keraminės masės (formavimo mišinio) pokyčiai degimo metu labai priklauso nuo jų mineralinės bei cheminės sudėties. Degimo metu vykstant fizikiniams-cheminiams procesams keraminė šukė sukepa. Sukepimas įvyksta dėl skystosios fazės susidarymo ir kai kurių komponentų ištirpimo joje [9, 6].

Terminiškai apdorojant keraminę masę, jau 120 – 200 °C temperatūroje pradeda vykti cheminiai procesai, lemiantys visos keraminės masės kokybinius pokyčius. Laisvasis vanduo gana intensyviai skiriasi iš pusgaminio, todėl dažnai šis procesas būna įtrūkių arba plyšimų priežastis. Adsorbcinio vandens išsiskyrimas sukelia gaminio traukimąsi, kadangi jis yra tarp medžiagos plokštelių, kurios dėl dehidratacijos susispaudžia. Paprastai visos organinės medžiagos pradeda anglėti 150 °C ir išdega 300 – 400 °C temperatūroje. Didelę reikšmę degimo režimui turi karbonatų skilimas. Atsižvelgiant į sudėtį, jie skyla 600 – 950 °C temperatūroje. 600 – 700 °C temperatūrų intervale pradeda skilti molyje esantys kalcio ir magnio karbonatai ir skirtis CO₂. Šioje temperatūroje molis pradeda sukepti, t. y. formuojasi keraminė šukė. Tuo metu atsiranda ir skystoji fazė, kuri pagreitina visus keraminės šukės formavimosi procesus ir sujungia nepakitusius arba naujai susidariusius mineralus. Jei karbonatai nespėja suskilti iki porų

uždarymo momento, tai gaminyje, toliau keliant temperatūrą, dėl slėgio didėjimo gali susidaryti didelės poros, įtrūkiai arba jis gali išsipūsti [9]. 1000 °C temperatūroje atsiranda naujų kristalinių aliumosilikatų (silimanito $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, mulito $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ir kt.), kurie suteikia keraminiam gaminiui didelį stiprumą. Lydalas užpildo poras tarp kietų dalelių, bet gaminys nepraranda savo formos [9, 6].

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

2.1. Naudotos medžiagos ir jų paruošimas

Tyrimams naudotas Girininkų telkinio molis (Kauno rajonas) (žymuo – GR). Molis buvo išdžiovintas 105–110 °C temperatūroje, po to susmulkintas žiauniniu trupintuvu ir dismembratoriumi iki mažesnių kaip 1 mm dydžio grūdelių. Molio vidutinė cheminė sudėtis pateikta 2 lentelėje.

Priedais buvo naudotas fosfatinės konversinės dangos nuotekų dumblas (fosfatavimo dumblas) – atlieka, susidaranti metalo paruošimo metu įmonėse UAB „Elameta“ (Utena) (žymuo FAU) ir UAB „Lanksti linija“ (Alytus) (žymuo FAA). Fosfatavimo dumblai buvo išdžiovinti 105–110 °C temperatūroje ir sumalti planetariniame vibraciniame malūne „Pulverisette 9“ (trukmė – 120 s, greitis – 750 aps/min). Atliekų cheminė sudėtis pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė. Molio ir fosfatavimo dumblų cheminė sudėtis, masės %

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	K. n.
GR	47,69	0,76	13,35	6,19	9,05	0,06	3,59	0,96	3,32	–		11,9-
FAU	0,51	–	2,06	23,79	1,60	1,50	-	11,07	0,25	2,88	32,02	21,87
FAA	0,43	–	0,55	20,71	5,75	-	0,35	4,21	-	-	31,51	31,61

Ruošiant formavimo mišinius, sausi molio ir dumblo milteliai (5, 10 ir 15 %) buvo maišomi 40 min. homogenizatoriuje „TURBULA TYPE T 2 F“. Vėliau sausas mišinys buvo užmaišytas vandeniu, paruošiant 21–25 % drėgnio plastišką formavimo masę. Kad drėgmė tolygiai pasiskirstytų visame tūryje, formavimo masė 24 valandoms buvo palikta eksikatoriuje virš vandens. Po to iš jos suformuoti 40×40×40 mm dydžio bandiniai ir 60×30×10 mm dydžio plokštelės. Visi suformuoti bandiniai parą laiko buvo išlaikyti kambario temperatūroje, po to 12 h džiovinti 105–110 °C temperatūroje.

Bandiniai išdžiovinti laboratorinėje džiovykloje SNOL, po to degti laboratorinėje krosnyje SNOL 30/1300 su programuojamu kontroleriu E5CK-T, užtikrinančiu ne didesnę kaip ±1 °C temperatūros paklaidą. Temperatūra buvo didinama: iki 120 °C – 200 °C/h greičiu, joje išlaikoma 20 min, po to 200 °C/h greičiu – iki pasirinktos temperatūros. Degimo režimai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Bandinių degimo režimai

Temperatūra, °C	800	900	1000	1025	1050	1075
Trukmė, h	4	4	4	4	1 ir 4	4

2.2. Tyrimų metodika

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) tyrimai atlikti difraktometru ДРОН – 6. Naudota: spinduliuotė – CuK_{α} , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^{\circ}\text{C}$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5\text{ s}$, anodinė įtampa $U_a = 30\text{kV}$, srovės stiprumas $I = 20\text{ mA}$, difrakcinės kreivės užrašytos $2\div 65^{\circ}$ kampų intervale.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (IR) atlikta spektrometru Perkin Elmer FT-IR System. Analizuota infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 200 cm^{-1} .

Molių dilatimetrinė analizė atlikta aparatu Linseis L75H1600C. Dilatimetrinės kreivės užrašytos naudojant $\varnothing 7\text{ mm}$ bandinius. Temperatūros kėlimo greitis – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, tirta temperatūros intervale $20\text{--}1075^{\circ}\text{C}$.

Degtų bandinių spalvos pokyčių įvertinimui buvo naudojama vienodo kontrasto kolorimetrinė sistema CIE $L^* a^* b^*$ [76, 77]. Spalvų parametrai bei difuzinis atspindys buvo matuoti spektrofotometru *Konica Minolta CM-5*, naudojant D65 10 Deg apšvietimą. Pagal šį metodą L^* yra spalvos šviesumas (balta spalva – 100 ; juoda – 0), spalvingumo koordinatės a^* (+) nusako raudoną, a^* (-) – žalią, b^* (+) – geltoną, b^* (-) – mėlyną spalvas.

Žaliavų cheminė sudėtis nustatyta Bruker rentgeno energijos dispersijos spektrometru (EDS) XFLASH 4030, skenuojant elektroniniu mikroskopu FEI Quanta 200 FEG.

Granuliometrinė sudėtis nustatyta sausuoju būdu, naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo $0,01\text{ }\mu\text{m}$ iki $500\text{ }\mu\text{m}$, nešiklis – oras. Dalelės buvo disperguojamos ultragarsu, kol pasiektas medžiagos pasiskirstymas terpėje – 12% . Naudota standartinė operacinė sistema *Fraunhofer*.

Mikroskopinė analizė atlikta *Carl Zeiss* mikroskopu.

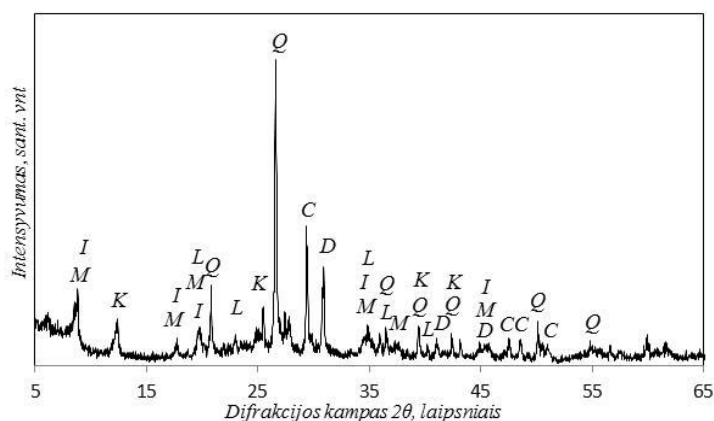
Žaliavų molingųjų dalelių ir dulkių kiekis, stambiagrūdžių intarpų kiekis, molio masės plastiškumas, formavimo drėgnis, bandinių susitraukimai džiūstant ir degant, sukepimas, stipris gniuždant nustatyti pagal standartinės molio bei keraminės šukės savybių nustatymo metodikas [78].

Bandinių stipris gniuždant nustatytas presu YM–5A.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Tyrimams naudotų medžiagų savybės

Bandymams naudoto Girininkų molio cheminė sudėtis yra artima daugelio Lietuvos molio sudėčiai (žr. 2 lentelė). Girininkų karjero molis yra hidrožerutinis, jame vyrauja ilito (tarpplokštuminiai atstumai $d = 1,300, 0,450, 0,333, 0,256, 0,199, 0,181$ nm) ir muskovito ($d = 1,100, 0,449, 0,336, 0,256$ nm) mineralai, taip pat yra ir kaolinito ($d = 0,710, 0,441, 0,356$ nm) (žr. 2 pav.). Molyje yra daug SiO_2 , taip pat ir laisvo, kvarcinio smėlio pavidalu ($d = 0,425; 0,334; 0,246, 0,182$ nm). Kitas neplastiškas priemaišas sudaro kalcitas ($d = 0,303, 0,228, 0,209, 0,191$ nm), dolomitas ($d = 0,288, 0,219, 0,178$ nm) bei feldšpatai ($d = 0,354, 0,348, 0,319$ nm) (žr. 2 pav.).

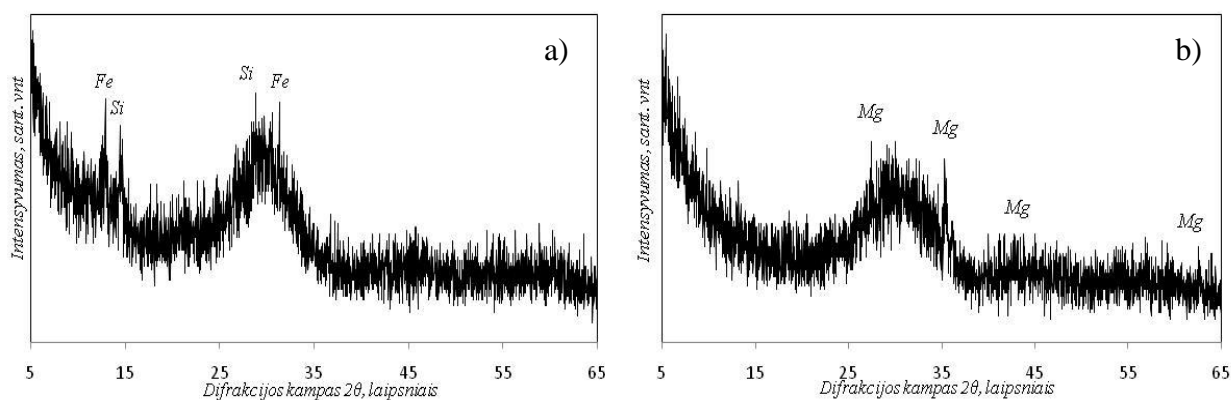


2 pav. Girininkų telkinio molio rentgenograma. Žymenys: Q – kvarcas, M – muskovitas, I – ilitas, C – kalcitas, D – dolomitas, K – kaolinitas, L – feldšpatai

Dumblai FAU ir FAA skiriasi savo chemine sudėtimi (žr. 2 lentelė). Abiejuose vyrauja Fe_2O_3 ir P_2O_5 , tačiau FAU dumble geležies oksido yra 3,94 procentiniais punktais daugiau. Be to šioje atliekoje yra daugiau Al_2O_3 , kuris galėtų padidinti keraminės šukės atsparumą ugniai ir Na_2O , kuris galėtų sumažinti šukės sukepimo temperatūrą. Dumble FAA Na_2O yra maždaug 63 % mažiau, tačiau žymiai didesnis (beveik 73 %) CaO kiekis.

Nustatyta, kad FAU atliekoje yra cinko, kuris priskiriamas prie pavojingų sveikatai metalų, todėl jis keraminėje šukėje turėtų būti surišamas į tam tikrų junginių struktūrą.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenimis abu dumblai pasižymi amorfine struktūra (žr. 3 pav., a ir b kreivės). Tačiau kiekvieno iš jų rentgenogramoje galima išskirti kelias smailes, būdingas kristaliniams junginiams. Pvz., FAU atliekos rentgenogramoje – geležies sulfato hidratui $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,686; 0,483$ nm) ir kalcio natrio silikatui $\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{20}$ ($d = 0,215; 0,381$ nm) (žr. 3 pav., a kreivė), o FAA atliekos rentgenogramoje – magnio geležies oksidui MgFe_2O_4 ($d = 0,253; 0,148$ nm).



3 pav. FAU (a) ir FAA (b) atliekų rentgenogramos. Žymenys: Fe – geležies sulfato hidratas, Si – natrio kalcio silikatas, Mg – magnio geležies oksidas

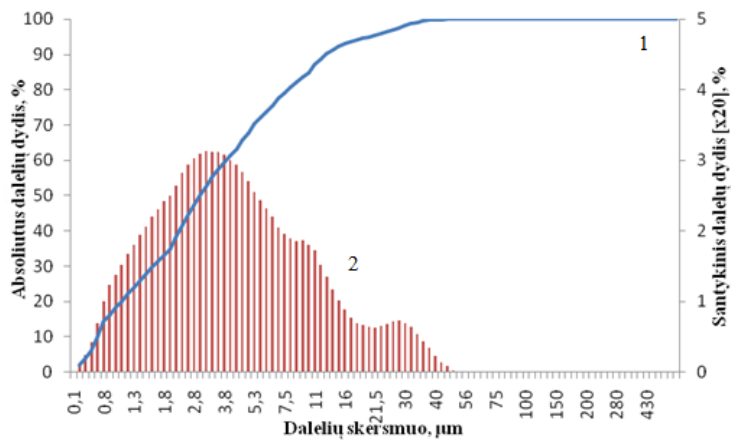
Nustatyta, kad pagal mažesnių kaip 0,001 mm dydžio dalelių kiekį (48,18 %) Girininkų telkinio molis priskiriamas dispersišku molių grupei. Toks molis pasižymi geromis formavimo savybėmis. Taip pat nustatyta, kad karbonatai, esantys šio molio sudėtyje, yra smulkiadispersiniai ir tolygiai pasiskirstę visoje molio masėje (žr. 4 lentelė).

Pagal plastiškumo skaičių ($P = 15,24$) priskiriamas vidutinio plastiškumo moliams.

4 lentelė. Stambiagrūdės Girininkų molio priemaišos

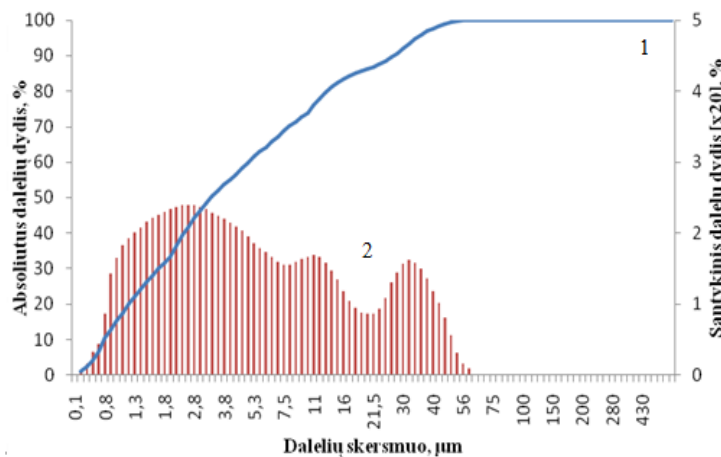
Intarpų dydis	Intarpai			
	Karbonatiniai		Kiti	
	g	%	g	%
5 mm	Nėra	0,00	0,71	32,27
2 mm	0,11	5,00	0,70	31,82
1 mm	Pėdsakai	0,00	0,11	5,00
< 1 mm	0,17	7,73	0,40	18,18

Atlikus išdžiovinto FAU dumblo granulimetrinės sudėties tyrimą (žr. 4 pav.) nustatyta, kad tiriamojoje medžiagoje dalelių skersmuo kinta nuo 0,1 iki 51 μm . Vyrauja dalelės, kurių skersmuo yra nuo 1 μm iki 12 μm ir jos sudaro maždaug 70 % visų dalelių. Dalelių, kurių skersmuo yra iki 1 μm yra apie 15 %, o 12 – 51 μm skersmens dalelių yra apie 10 %.



4 pav. FAA dalelių integralinis (1 kreivė) ir diferencialinis (2 kreivė) pasiskirstymas pagal skersmenis

Dumblo FAA dalelių skersmuo kinta nuo 0,1 iki 60 μm (žr. 5 pav.). Šiame dumble vyrauja 1 – 12 μm skersmens dalelės ir jos sudaro apie 65 % visų dalelių. Dalelės, kurių skersmuo yra iki 1 μm sudaro apie 15 %, o 12 – 60 μm skersmens dalelės – apie 20 %.



5 pav. FAA dalelių integralinis (1 kreivė) ir diferencialinis (2 kreivė) pasiskirstymas pagal skersmenis

Lyginant FAU ir FAA dumblo dalelių dydžių pasiskirstymą pagal skersmenis pastebėta, kad FAU atliekoje yra didesnis smulkių dalelių kiekis nei FAA atliekoje: FAU dumble matomas didesnis negu FAA atliekoje pikas, priklausantis dalelių, kurių skersmuo yra apie 2,8 μm (4 ir 5 pav.). Bet FAA atliekoje dalelės pagal dydį pasiskirstę tolygiau. 5 paveiksle pastebimas dar vienas intensyvesnis pikas, nurodantis, kad FAA dumble yra dalelių, kurių skersmuo svyruoja apie 35 μm. FAU atliekoje taip pat yra šio skersmens dalelių, tačiau jų kiekis žymiai mažesnis negu FAA bumble.

3.2. Fosfotavimo dumblo priedo kiekio įtaka formavimo masės ir keraminės šukės savybėms

Išanalizavus žaliavų cheminę, mineralinę bei granulimetrinę sudėtis ir nustatius tam tikras svarbiausias jų savybes, toliau buvo tirta kokią įtaką skirtingo dumblo priedai daro formavimo masės ir keraminės šukės savybėms.

5 lentelė. Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su 5, 10 ir 15 % FAA bei FAU priedo formavimo drėgnis, susitraukimai džiūstant ir degant, %.

Bandinys	Formavimo drėgnis, %	Susitraukimas džiūstant, %	Susitraukimas degant, %						
			Temperatūra, °C, kai degimo trukmė 4 h					Temperatūra, °C, kai degimo trukmė 1 h	
			800	900	1000	1025	1050	1050	1075
GR	22,72	7,59	0,22	0,30	0,40	0,93	2,36	2,48	2,60
FAA-5	23,88	5,91	0,35	0,53	0,81	1,30	3,50	1,74	4,80
FAA-10	25,35	6,16	0,64	0,68	0,96	1,36	3,67	2,54	5,83
FAA-15	26,32	6,58	0,69	0,71	1,12	2,05	5,34	4,44	8,10
FAU-5	24,47	6,99	0,82	0,88	1,62	2,09	3,64	3,11	6,22
FAU-10	25,19	6,17	0,87	1,28	2,06	3,52	5,72	5,73	8,22
FAU-15	25,21	5,69	0,91	2,31	2,78	6,75	8,47	7,77	9,00

Nustatyta, kad kuo didesnis dumblo priedo kiekis formavimo masėje, tuo daugiau vandens reikia normaliai formavimo masės konsistencijai gauti (žr. 5 lentelė). Ir nors bandinių su FAA ir FAU priedais formavimo drėgnis yra didesnis už Girininkų molio, tačiau šie bandiniai džiovinimo metu traukiasi maždaug 0,6–1,9 procentiniais punktais mažiau, negu be priedo (žr. 5 lentelė). Todėl galima teigti, kad abi fosfatavimo atliekos pasižymi liesiklio savybėmis.

Didėjant FAA priedo kiekiui formavimo masėje, didėja jos drėgnis. Natūralu, kad kuo didesnis šio priedo kiekis bandinyje, tuo jis džiūdamas traukiasi daugiau (žr. 5 lentelė). Didinant FAA priedo kiekį formavimo masėje nuo 5 iki 15 %, susitraukimas džiūstant nuosekliai didėja nuo 5,91 % iki 6,58 %. Padidinus FAU priedo kiekį formavimo masėje nuo 5 iki 10 %, jos drėgnis padidėja maždaug 3 % (su tuo pačiu kiekiu FAA priedo – apie 6 %). Pridėjus dar 5 % FAU priedo į formavimo masę, jos drėgnis nekinta, o bandinys susitraukia mažiau: nuo 6,99 iki 5,69 %. Taigi, FAU fosfatavimo dumblas mažina formavimo masės susitraukimą džiovinimo metu.

Siekiant nustatyti, kokią įtaką FAA ir FAU dumblo priedo kiekis turi keraminės šukės sukepimui, bandiniai buvo degti 4 valandas 800 – 1050 °C temperatūrose. Nustatyta, kad keraminės šukės susitraukimas degant, jos tankis, vandens įmirkis ir stipris gniuždant priklauso nuo naudojamo priedo rūšies, jo kiekio bei degimo režimo.

Ištirta, kad dumblo priedas padidina keraminės šukės susitraukimą degant ir kuo didesnis šio priedo kiekis, tuo keraminė šukė degimo metu susitraukia daugiau (žr. 5 lentelė). Be to, keraminė šukė su FAU dumblo priedu degimo metu traukiasi daugiau negu su FAA priedu. Pavyzdžiui, didinant FAA priedo kiekį nuo 5 iki 15 %, keraminė šukė susitraukia nuo 37,14 iki 68,11 % daugiau, negu Girininkų molio keraminė šukė. O didinant FAU atliekos priedo kiekį, ji susitraukia nuo 73,11 iki 75,82 % daugiau, negu keraminė šukė be priedų. Kuo didesnė degimo temperatūra ir trukmė, tuo keraminė šukė susitraukia daugiau (žr. 5 lentelė). Didesnį keraminės šukės su FAU dumblo priedu susitraukimą galima būtų paaiškinti mažesniu išdegančių priedų kiekiu formavimo masėje, nors abejose fosfatavimo dumbluose kaitinimo nuostoliai yra pakankamai dideli (žr. 2 lentelė).

Keraminės šukės susitraukimo degant rezultatai prieštarauja nustatytiems jos tankio ir vandens įmirkio rezultatams. Kaip minėta anksčiau, didėjant atliekų priedo kiekiui, keraminė šukė degimo metu traukiasi daugiau. Taigi, jos tankis, didėjant priedo kiekiui, turėtų didėti. Tačiau nustatyta, kad didėjant FAA priedo kiekiui keraminėje šukėje, jos tankis mažėja (žr. 6 lentelė). Tokia pačia tendencija kinta keraminės šukės su didesniu FAU priedo kiekiu, išdegtos 800 °C temperatūroje, tankis. Pastebėta, kad keraminės šukės su 5 % priedo, išdegtos 800 °C temperatūroje, tankio vertės yra mažesnės, bet labai artimos Girininkų molio keraminės šukės, išdegtos toje pačioje temperatūroje, tankio vertėms. Padidinus priedo kiekį iki 15 %,

tankis sumažėja: šukės su FAA priedu – 8,50 %, o su FAU priedu – tik apie 1 %. Taigi, FAU priedo didinimas keraminėje šukėje, išdegtoje 800 °C temperatūroje, beveik neįtakoja jos tankiui. Keraminės šukės su fosfatavimo dumblo priedu tankio mažėjimą galima būtų paaiškinti tuo, kad degimo metu suskyla atliekose esančios organinės medžiagos palikdamos šukėje poras. Fosfatavimo atliekų FAU kaitinimo nuostoliai yra mažesni už FAA dumblo (žr. 2 lentelė), todėl ir šukė su pastaruoju priedu yra mažiau tanki.

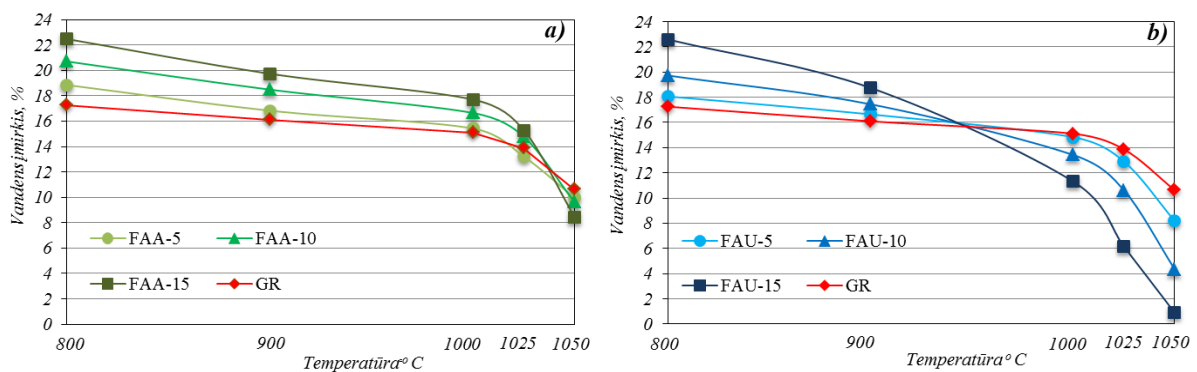
6 lentelė. Tankio priklausomybė nuo degimo temperatūros ir FAA bei FAU atliekų kiekio, kg/m³

Tankis, kg/m ³					
Temperatūra, °C	GR	FAA-5	FAA-15	FAU-5	FAU-15
800	1673	1624	1486	1614	1598
1000	1703	1659	1540	1756	1937
1025	1757	1714	1578	1826	2124

Nustatyta, kad keraminės šukės su fosfatavimo dumblo priedu tankis priklauso nuo degimo temperatūros: kuo ji didesnė, tuo išdegta šukė tankesnė (žr. 6 lentelė). 1000 ir 1025 °C temperatūrose išdegtos šukės su 5 % ir 15 % FAA priedo tankis nuosekliai didėja 2–3,5 %. Visai kitaip kinta šukės su FAU priedu, išdegtos šiose temperatūrose, tankis.

Keraminė šukė su 5 % FAU priedo maždaug 3,5 % mažiau tanki nei Girininkų molio keraminė šukė. Padidinus šio priedo kiekį iki 15 %, keraminės šukės, išdegtos 1000 ir 1025 °C temperatūrose, tankis, priešingai negu išdegtos 800 °C temperatūroje, padidėja 10,31 ir 16,32 %, atitinkamai. Ir šių keraminių šukių tankis yra 13–20 % didesnis už Girininkų molio keraminės šukės, išdegtos tose temperatūrose. Taigi, galima daryti išvadą, kad FAU priedas didesnėje negu 1000 °C temperatūroje didina keraminės šukės tankį.

Keraminės šukės tankio rezultatus parvirtina jos įgeriamas vandens kiekis. Kuo tankesnė keraminė šukė, tuo mažesnis jos vandens įmirkis (žr. 6 lent. ir 6 pav.). Taigi, keraminės šukės vandens įmirkis, kaip ir tankis, priklauso nuo priedo kiekio ir degimo temperatūros. Lyginant Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su fosfatavimo dumblo priedais vandens įmirkio rezultatus, pastebėta, kad 800, 900 °C temperatūrose išdegtos keraminės šukės su FAA ir FAU priedais vandens įmirkis yra didesnis negu šukės be priedų (žr. 6 pav., a ir b). Po degimo 1000 °C temperatūroje keraminės šukės su FAU priedu vandens įmirkis (priklausomai nuo priedo kiekio) yra 1,81–25 % mažesnis už Girininkų molio šukės, išdegtos toje pačioje temperatūroje. O po degimo 1050 °C temperatūroje keraminė šukė su 10 ir 15 % FAU priedo visiškai sukepa (vandens įmirkis < 5 %) (žr. 6 pav., b). Kai, tuo tarpu, Girininkų molio keraminė šukė, išdegta šioje temperatūroje, įgeria 10,63 % vandens ir yra linkusi deformuotis.

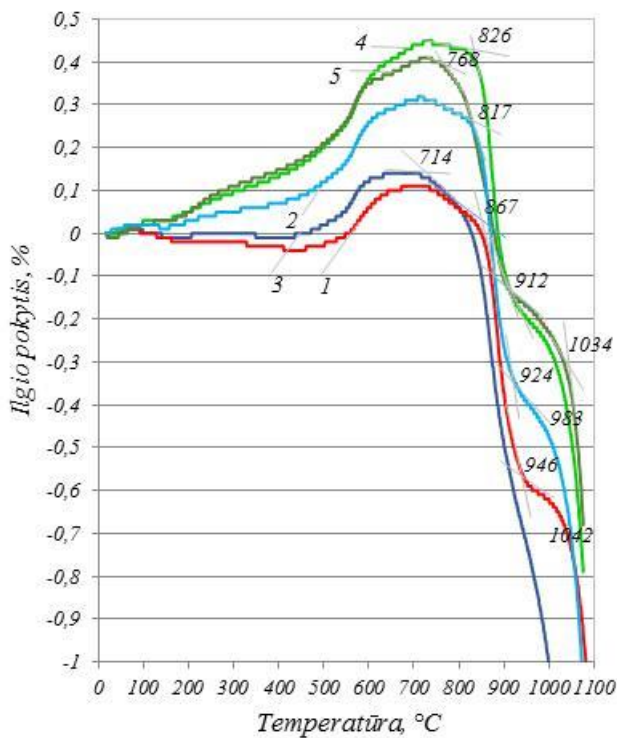


6 pav. UAB „Lanksti linija“ (FAA) (a) ir UAB „Elameta“ (FAU) (b) fosfatavimo dumblo priedo kiekio ir degimo temperatūros įtaka keraminės šukės vandens įmirkiui. Degimo trukmė 4 h.

Nustatyta, kad kuo didesnis FAA priedo kiekis keraminėje šukėje, išdegoje 800 – 1025 °C temperatūrose, tuo daugiau porų susidaro organinių medžiagų, esančių dumble, skilimo metu. Ir jos įgeria daugiau vandens. Keraminės šukės su FAA dumblo priedu vandens įmirkis pastebimai pradeda mažėti 1025 °C temperatūroje. Ir tik keraminės šukės su 5 % FAA dumblo, išdegtos šioje temperatūroje, vandens įmirkis yra mažesnis už Girininkų molio (žr. 6 pav., a). Tuo tarpu, keraminė šukė su 10 ir 15 % šio dumblo sukepa geriau negu Girininkų molio šukė (vandens įmirkis mažesnis) tik po degimo 1050 °C temperatūroje, susidarius didesniai lydalo kiekiui keraminėje šukėje (žr. 7 pav., 4, 5 kreivės). Keraminės šukės su FAU priedu vandens įmirkis, didėjant šio priedo kiekiui, pradeda mažėti jau 1000 °C temperatūroje (žr. 6 pav., b), nes keraminės šukės su šiuo priedu sukepimo procesai prasideda 5 – 35 °C žemesnėje degimo temperatūroje (priklausomai nuo priedo kiekio), negu su FAA priedu ir šukės ilgio pokytis (susitraukimas) šioje ir aukštesnėse temperatūrose yra didesnis (žr. 7 pav.).

Siekiant išsiaiškinti kokia yra keraminės šukės su FAA priedu sukepimo temperatūra ir ar galima degti bandinius su abiem dumbalais aukštesnėje temperatūroje (1050 °C) negu Girininkų molio keraminę šukę, jie buvo degti 1 h 1075 °C temperatūroje. Nustatyta, kad šioje temperatūroje pilnai sukepa ir keraminė šukė su 5–15 % FAA priedo (vandens įmirkis 2,13–5,29 %), o šukės su FAU priedu vandens įmirkis tesiekia 2,98–0,1 %.

Keraminės šukės tankio ir vandens įmirkio rezultatus patvirtina Girininkų telkinio molio ir Girininkų molio su 5 ir 15 % FAU bei FAA priedo dilatimetriniai tyrimai (žr. 7 pav.). Dilatimetrinė kreivė rodo, kad Girininkų molis iki 450 °C temperatūros nežymiai traukiasi (iki 0,03 %) (žr. 7 pav., 1 kreivė). Traukimąsi gali įtakoti adsorbcinio vandens pašalinimas bei dalinė molio mineralų dehidratacija [8, 79]. Nuo minėtos temperatūros molio bandinys pradeda tolygiai plėstis, tikėtina, dėl organinių medžiagų skilimo metu išsiskiriančių dujų. 500 – 575 °C temperatūrų intervale dėl polimorfinio α kvarco virsmo į β kvarcą bandinys pradeda plėstis sparčiau ir 630 °C temperatūroje pasiekia didžiausią išsiplėtimą (0,11 %) (žr. 7 pav., 1 kreivė).



7 pav. Girininkų molio (1) bei bandinių su 5 (2) ir 15 (3) % FAU priedo bei bandinių su 5 (4) ir 15 (5) % FAA priedo dilatimetrinės kreivės

630 – 800 °C temperatūrų intervale bandinio matmenys kinta mažai. Virš 600 °C temperatūros pradeda skilti kaolinito kristalinė gardelė, todėl vyksta pirmasis šio mineralo susitraukimas [80]. Tuo tarpu ilitas yra labiau lydus negu kaolinitas ir dėl mažesnio vandens kiekio jo sudėtyje degimo metu šis mineralas traukiasi mažiau. Iлитas toliau plečiasi iki pat molio sukepimo pradžios (apie 867 °C). Taigi, skirtingas suminis šių molio mineralų elgesys minėtose degimo temperatūrose, o taip pat susitraukimas dėl karbonatų skilimo [81] ir iššaukia bandinių tūrinį stabilumą. Kadangi santykinis karbonatų kiekis molyje yra didesnis negu bandiniuose su priedais, tai karbonatų skilimo temperatūrų intervale tarp 750 °C ir 820 °C molio bandinio dilatimetrinėje kreivėje matomas didesnis susitraukimas, negu bandinių su priedais (žr. 7 pav., 1–5 kreivės).

867 °C temperatūroje prasideda staigus bandinio susitraukimas dėl dehidratuotos amorfinės fazės struktūrinių pokyčių ir lydalo atsiradimu keraminėje šukėje. 867 – 946 °C temperatūrų intervale Girininkų molio bandinys susitraukia apie 0,55 %. 946 °C temperatūroje staigus susitraukimas pereina į nuosaikų, kuris būdingas karbonatingiems moliams (žr. 7 pav., 1–5) [9, 81, 83, 84]. Šis bandinio matmenų stabilumo etapas priskiriamas naujų kristalinių fazių, tokių kaip anortitas susidarymui reaguojant CaO su kitais molyje esančiais oksidais [9].

1042 °C temperatūroje prasideda antrasis staigus susitraukimo etapas [85], kuris parodo, kad šukėje prasidėjo intensyvus sukepimo procesas.

Girininkų molio su FAA ir FAU priedais bandinių dilatimetrinių kreivių forma panaši į Girininkų molio be priedų kreivę (šiek tiek skiriasi bandinio su 15 % FAU priedo). Tačiau galima pastebėti ir esminių skirtumų. Nuo pat degimo pradžios bandiniai tolygiai plečiasi.

Didesnį negu Girininkų molio bandinio plėtimąsi sąlygoja didesnis išdegančių medžiagų kiekis (žr. 2 lentelė). Bandinys su FAA dumblo priedu plečiasi daugiau, nes šiame dumble išdegančių medžiagų yra daugiau negu FAU priede (žr. 2 lentelė, 7 pav., 4, 5 kreivės). Įdomu tai, kad bandiniai su 5 % FAA ir FAU priedo plečiasi labiau, nei su 15 % dumblo. Tikėtina, kad pastarieji bandiniai plečiasi mažiau dėl didesnio Fe_2O_3 kiekio, patenkančio su dumblu [9]. FAU priede Fe_2O_3 yra 23,79 %, o FAA – 20,71 % todėl bandiniai su FAA priedu plečiasi labiau. Bandiniuose su 15 % FAA ir FAU dumblo sukepinimas prasideda žemesnėje temperatūroje negu su 5 %. Jei bandinys su 5 % FAA priedo pradeda sukepti 826 °C temperatūroje, tai su 15 % FAA priedo – maždaug 60 °C mažesnėje temperatūroje (768 °C). Ir atitinkamai bandinys su 5 % FAU priedo pradeda sukepti 817 °C temperatūroje, tai su 15 % šio priedo – daugiau kaip 100 °C mažesnėje temperatūroje (714 °C). To priežastimi galėtų būti taip pat procesą katalizuojantis didesnis Fe_2O_3 kiekis [9].

Pridėjus 5–15 % FAA priedo antrasis staigus traukimasis prasideda maždaug 6–10 °C žemesnėje temperatūroje nei Girininkų molio bandiniuose, o, pridėjus 5 % FAU priedo, antrasis staigus bandinių traukimasis – 983 °C temperatūroje (60 °C žemesnėje nei Girininkų molis). Bandinyje su 15 % FAU priedo stabilumo etapo dėl naujų fazių susidarymo nėra, bandinys traukiasi tolygiai visą laiką (žr. 7 pav., 3 kreivė). Padidėję Fe_2O_3 ir Na_2O kiekiai labai spartina stiklo fazės atsiradimą keraminėje šukėje.

Dilatometrinės analizės gautus rezultatus patvirtina ir RSDA analizė, kurios metu nustatyta, kad keraminėje šukėje su 15 % FAU dumblo anortito susidaro mažai (žr. 10 pav., b), todėl ir nėra bandinio matmenų stabilumo etapo dėl naujų fazių susidarymo. Taip pat RSDA kreivėse aiškiai matomos intensyvios hematitui būdingos smailės. Taigi šis mineralas išties gali turėti didelį poveikį keraminės šukės sukepimui.

Bandinių stipris gniuždant didėja, didėjant degimo temperatūrai, nes keraminė šukė geriau sukepa ir didėja jos tankis (žr. 6 ir 7 lentelės). Nustatyta, kad bandinių stipris gniuždant taip pat priklauso nuo priedo kiekio. Kuo jo daugiau, tuo keraminė šukė mažiau stipri. Tačiau reikia

7 lentelė. Stiprio gniuždant priklausomybė nuo degimo temperatūros ir atliekų FAA bei FAU kiekio, N/mm²

Stipris gniuždant, N/mm ²					
Temperatūra, °C	GR	FAA-5	FAA-15	FAU-5	FAU-15
800	51,74	62,03	53,32	58,38	53,10
1000	76,20	63,35	57,92	64,65	56,40
1025	78,67	69,04	59,73	78,30	77,50

pastebėti, kad keraminių šukių su 5 ir 15 % FAU priedu, išdegtų 1025 °C temperatūroje, stipris gniuždant artimas Girininkų molio šukės, išdegtos toje pačioje temperatūroje, stipriai gniuždant, nors tankis šukės su priedu yra didesnis. Tankis gali priklausyti nuo susidariusio degimo metu lydalo kiekio. Kuo jo daugiau, tuo šukė tankesnė, tačiau tokia keraminė šukė gali būti trapesnė ir mažiau stipri.

Siekiant geriau suprasti kokie pokyčiai, vykstantys Girininkų molio keraminės šukės bei keraminės šukės iš formavimo masės su dumblo priedais degimo metu, lemia jos sukepimą, buvo atliktos rentgeno spinduliuotės difrakcinė (RSDA) ir infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė (IR) analizės.

3.3. Mineralinės sudėties kitimas Girininkų molyje jo degimo metu

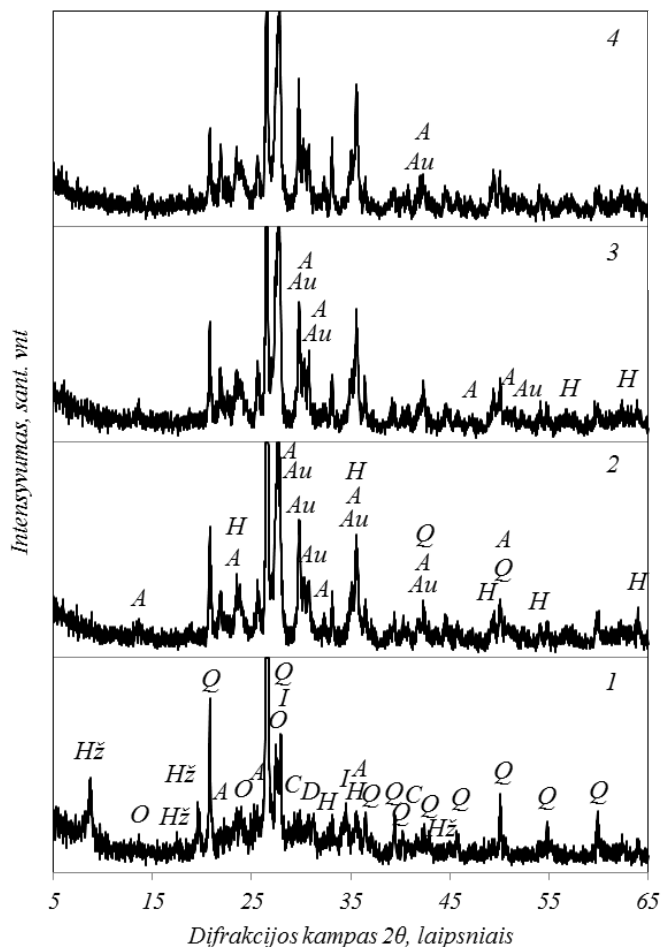
Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu nustatyta, kad Girininkų molio keraminėje šukėje, išdegtoje 800 °C temperatūroje (žr. 8 pav., 1 kreivė), gausu kvarcui būdingų smailių, taip pat dar gana aiškios hidrožeručiams bei kalio ir natrio feldšpatams būdingos smailės. Rentgenogramoje dolomitui bei kalcitui būdingų smailių matomi tik pėdsakai, todėl galima teigti, kad karbonatai šioje temperatūroje beveik suskilę (žr. 8 pav., 1 kreivė). Be minėtų mineralų 800 °C temperatūroje molio keraminėje šukėje susidaro ir hematitas Fe_2O_3 ($d = 0,270, 0,251, 0,169, 0,184$ nm), kurio smailės, didėjant degimo temperatūrai, ženkliai didėja (žr. 8 pav., 1–4 kreivės).

1000 °C temperatūros rentgenogramoje gausu anortitui $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 0,318, 0,320, 0,319, 0,404$ nm) ir piroksenui – augitui $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d = 0,299, 0,291, 0,252$ nm), būdingų smailių, kurių intensyvumas didėja (pagal smailių intensyvumą), didėjant degimo temperatūrai iki 1025 °C (žr. 8 pav., 2 ir 3 kreivės). O 1050 °C temperatūroje anortito smailių intensyvumas išlieka toks pats kaip ir 1025 °C temperatūroje (žr. 8 pav., 3 ir 4 kreivės).

RSDA metu nustatyta, kad didėjant Girininkų molio keraminės šukės degimo temperatūrai, vis daugiau kvarco dalyvauja keraminės šukės susidarymo reakcijose, nes jam būdingų smailių intensyvumas vis mažėja (žr. 8 pav., 1–4 kreivės). Ir 1050 °C temperatūroje kvarco smailės sumažėja beveik dvigubai (lyginant su 800 °C temperatūroje). Tikėtina, kad dalis kvarco pereina į kristobalitą, o kita dalis ištirpsta lydale. Kuo didesnis anortito ir lydalo kiekis keraminėje šukėje, tuo ji geriau sukepa, tampa tankesnė (žr. 6 lentelė), įgeria mažiau vandens (žr. 6 pav., a ir b) bei didėja jos stipris gniuždant (žr. 7 lentelė).

1050 °C temperatūroje augitui būdingų smailių intensyvumas taip pat nekinta, nors intensyvumo padidėjimas aiškiai matomas po keraminės šukės degimo 1000 ir 1025 °C temperatūrose. Augito mineralas suteikia keraminei šukei gelsvą atspalvį. Tačiau, kuo aukštesnė

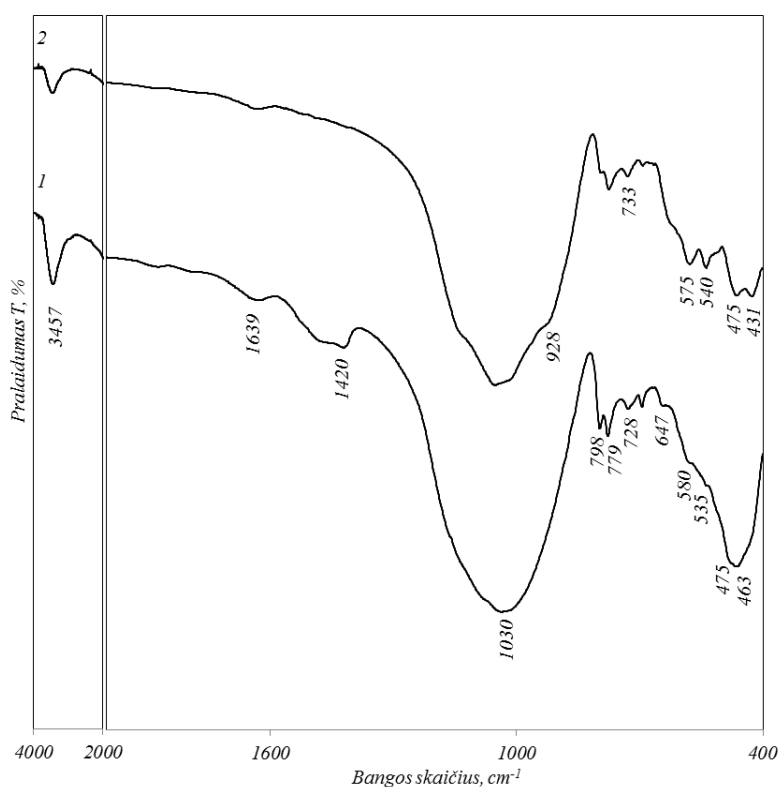
degimo temperatūra, tuo daugiau joje susidaro hematito (žr. 8 pav., 1–4 kreivės) ir todėl keraminė šukė rausvėja bei tamsėja.



8 pav. 4 h degtos 800 °C (1), 1000 °C (2), 1025 °C (3) ir 1050 °C (4) Girininkų molio keraminės šukės rentgenogramos. Žymenys: Q – kvarcas, A – anortitas, Au – augitas, H – hematitas, I – ilitas, C – kalcitas, D – dolomitas, Hž – hidrožėručiai, O – ortoklazas.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizės rezultatai patvirtina rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenis. Girininkų molio keraminės šukės, išdegtos 800 °C temperatūroje, IR spektre (žr. 9 pav., 1 kreivė) identifikuojamos absorbcijos juostos Si-O ryšių virpesių 800...1200 cm⁻¹ dažnių srityje: 1033, 798 ir 779 cm⁻¹ (dubletas) [79]. Šios juostos, būdingos [SiO₄]⁴⁻ tetraedrų vidiniams virpesiams, patvirtina, kad Girininkų molio keraminėje šukėje, išdegtoje 800 °C temperatūroje, dar gausu kvarco. Intensityvi, siaura absorbcijos juosta 3457 cm⁻¹ dažnių srityje apibūdina hidroksi grupių, sujungtų tarpusavyje vandenilniais ryšiais, svyravimus. Šių grupių buvimą taip pat patvirtina juosta 1639 cm⁻¹ srityje, priklausanti δ (H₂O) virpesiams. Šios juostos būdingos kristalizaciniam vandeniui [79, 86]. Taigi, minėtų juostų buvimas spektre patvirtina tai, kad 800 °C temperatūroje hidrožėručių grupės mineralai nėra suskilę. RSDA metu nustatyta, kad karbonatai minėtoje temperatūroje beveik suskilę ir rentgenogramoje matomi tik jų pėdsakai (žr. 8 pav., 1 kreivė). Gal todėl IR spektrogramoje matoma tik plati absorbcijos juosta 1420 cm⁻¹ dažnių srityje būdinga CO₃²⁻ grupėms, o kitų,

karbonatams būdingų absorbcijos juostų, esančių 877 ar 714 cm^{-1} dažnių srityje identifikuoti nepavyko [79, 87]. Gali būti, kad absorbcijos juosta 877 cm^{-1} dažnių srityje buvo užstelbta absorbcinės juostos, būdingos Si-O ryšių svyravimams ~ 1030 dažnių srityje. 800 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje degtų bandinių spektrogramose pastebėtos smailės 728, 647 cm^{-1} ir petys ~ 535 cm^{-1} dažnių srityje, bylojančios apie ortoklazo susidarymą [79], o juostos 643, 580 ir 463 cm^{-1} dažnių srityje patvirtina feldšpato mikroklino buvimą [79]. Absorbcinės juostos 535 cm^{-1} bei 475 cm^{-1} dažnių srityje, autoriaus [79] teigimu, yra būdingos hematitui ir gali patvirtinti šio junginio susidarymą keraminėje šukėje jos degimo metu.



9 pav. Girininkų molio keraminės šukės, degtos 4 h 800 $^{\circ}\text{C}$ (1), ir 1025 $^{\circ}\text{C}$ (2) temperatūrose, IR spektrai

Girininkų molio mineralinės sudėties pokyčiai, įvykę degant Girininkų molio bandinius 1025 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, taip pat akivaizdžiai matomi jų IR spektre. Po 4 h degimo šioje temperatūroje juosta 3457 cm^{-1} OH grupės simetrinių svyravimų srityje yra labai sumažėjusi (lyginant su 800 $^{\circ}\text{C}$ spektrograma), o juostos, priklausančios $\delta(\text{H}_2\text{O})$ virpesiams, 1639 cm^{-1} dažnių srityje, likęs tik pėdsakas (žr. 9 pav., 2 kreivė). Visa tai rodo, kad hidrožėručių mineralai šioje degimo temperatūroje jau suskilę. Karbonatai 1025 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje – taip pat suskilę, nes IR spektre nėra 1420 ir 876 cm^{-1} dažnio juostų. Padidėjus Girininkų molio keraminės šukės degimo temperatūrai nuo 800 $^{\circ}\text{C}$ iki 1025 $^{\circ}\text{C}$, pastarosios temperatūros spektre pastebimas kvarco absorbcinių juostų dubletu 798 ir 779 cm^{-1} dažnių srityje intensyvumo sumažėjimas

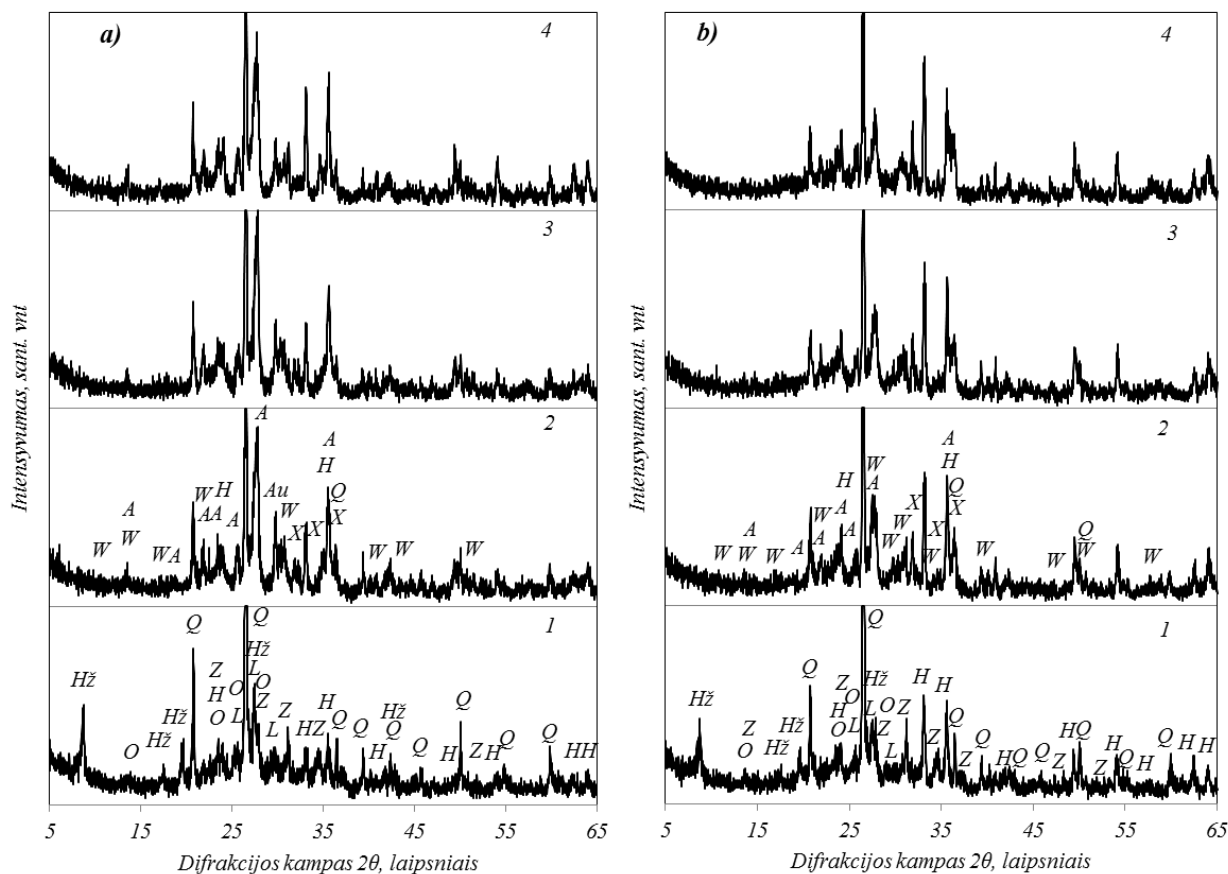
(žr. 9 pav., 2 kreivė). Absorbcinės juostos $\sim 733, 575$ ir 540 cm^{-1} būdingos $[\text{SiO}_4]$ tetraedrų vidinėms deformacijoms byloja apie anortito susidarymą [79] ir patvirtina RSDA rezultatus. Aiškios ir daug intensyvesnės juostos 540 ir 475 cm^{-1} dažnių srityje [79] patvirtina, kad $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdegto Girininkų molio keraminėje šukėje susidaro didesnis hematito kiekis negu išdegtoje $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. IR spektrinė analizė taip pat patvirtino RSDA analizės duomenis ir augito susidarymą keraminėje šukėje. Šiam mineralui būdinga absorbcinė juosta aptinkama 928 cm^{-1} srityje.

3.4. Fosfotavimo dumblo priedo kiekio įtaka keraminės šukės mineralinės sudėties pokyčiams degimo metu

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu nustatyta, kad keraminės šukės su dumblo priedu mineralinė sudėtis priklauso nuo degimo temperatūros, dumblo priedo rūšies ir jo kiekio.

Degant bandinius su FAU dumblo priedu (nepriklausomai nuo jo kiekio mišinyje) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (žr. 10 a ir b pav., 1 kreivė), keraminės šukės sudėtis kinta panašiai kaip ir Girininkų molio keraminėje šukėje, išdegtoje toje pačioje temperatūroje (žr. 8 pav., 1 kreivė). Hidrožėručiai dar nesuskilę, nes aiškiai matomos jiems būdingos smailės, ir, priešingai – karbonatams būdingų smailių nėra (Girininkų molio keraminėje šukėje dar matėsi karbonatams būdingų smailių pėdsakai). Taip pat susidaro ortoklazas $\text{K}(\text{Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$ ($d - 0,033; 0,377; 0,422 \text{ nm}$), kuris jau $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje persikristalizuoja į anortitą (žr. 10 pav., 2 kreivė). Keraminės šukės su FAU dumblo priedu degimo $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu, kaip ir Girininkų molio keraminėje šukėje, susidaro hematitas, kurio smailių intensyvumas, taigi ir kiekis, priklauso nuo FAU dumblo priedo kiekio mišinyje. Keraminėje šukėje su 15% FAU dumblo susidaro didesnis hematito kiekis, negu su 5% šio priedo (žr. 10 a ir b pav., 1 kreivė). O pastarojoje hematito kiekis (pagal smailių intensyvumą) yra didesnis negu keraminėje šukėje be priedo (žr. 8 ir 10 a pav., 1 kreivė). Keraminėje šukėje su FAU dumblo priedu, išdegtoje $800 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, susidaro naujas mineralas – kalcio cinko fosfatas $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ($d - 0,286; 0,259; 0,318 \text{ nm}$), kurio struktūroje yra įsiterpęs Zn ir kuris padidina keraminės šukės mechaninį stiprumą [88].

Degimo $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje metu keraminėje šukėje su FAU dumblo priedu kalcio cinko fosfatas skyla į vitlokیتą $\text{HCa}_8\text{FeP}_6\text{O}_{25} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d - 0,288; 0,321; 0,260 \text{ nm}$) ir cinko oksidą ZnO ($d - 0,318; 0,475 \text{ nm}$) (10 a ir b pav., 2 kreivė). Vitlokitas pagerina keraminės šukės sukepimą ir padidina stiprį gniuždant [89], o keraminė šukė, kurioje yra cinko oksido, pasižymi didele šilumine talpa tačiau padidėja keraminės šukės sukepimo temperatūra [90]. Reikėtų pastebėti, kad didėjant degimo temperatūrai nuo $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, pastarojoje keraminėje šukėje didėja cinko oksidui būdingų smailių intensyvumas.



10 pav. Keraminės šukės su 5 % (a) ir 15 % (b) FAU priedu, degtos 4 h 800 °C (1), 1000 °C (2), 1025 °C (3) ir 1050 °C (4) temperatūrose, rentgenogramos. Žymenys: Q – kvarcas, A – anortitas, Au – augitas, H – hematitas, Hž – hidrožeručiai, O – ortoklazas, Z – kalcio cinko fosfatas, W – vitlokitas, X – cinko oksidas.

Kaip ir Girininkų molio keraminės šukės, taip ir šukės su FAU priedu 1000 °C temperatūros rentgenogramose matomos anortitui ir augitui būdingos smailės. Kuo didesnis FAU dumblo priedo kiekis, tuo mažiau susidaro anortito, o augitas susidaro tik keraminėje šukėje su 5 % šio priedo (žr. 10 a ir b pav., 2 kreivės). Reikia pastebėti, kad didinant degimo temperatūrą nuo 1000 iki 1050 °C, anortito smailių intensyvumas išlieka panašus, todėl galima daryti išvadą, kad jo kiekis beveik nekinta. Augito kiekis keraminėje šukėje su 5 % FAU priedo mažėja, didėjant degimo temperatūrai. Augito struktūroje yra įsiterpusi geležis. Todėl galima teigti, kad augito kiekis keraminėje šukėje mažėja, nes daugiau geležies yra hematite. Šią išvadą labai aiškiai patvirtina 10 paveikslų rentgenogramos: kuo mažesnės augito, tuo didesnės hematitui būdingos smailės. Kadangi keraminėje šukėje su 15 % FAU dumblo priedo augitas visai nesusidaro, todėl hematitui būdingos smailės yra pačios intensyviausios (žr. 10 pav., b, 2–4 kreivės). Kvarco kiekis keraminėje šukėje su 5 % FAU dumblo priedo, didėjant degimo temperatūrai nuo 1000 iki 1050 °C, kinta panašiai kaip ir Girininkų molio, tačiau keraminėje šukėje su 15 % FAU dumblo priedo – jis mažėja. Taigi, galima daryti išvadą, kad keraminėje šukėje su 15 % FAU dumblo priedo

kvarcas intensyviau dalyvauja sukepimo procese pereidamas į lydalą ir sudarydamas stiklišką fazę.

IR spektrinės analizės metu gauti duomenys patvirtina RSDA analizės rezultatus, pagal kuriuos keraminėje šukėje su 15 % FAU priedo ir Girininkų molio šukėje, išdegtose 800 °C temperatūroje susidaro panašūs mineralai (žr. 9 ir 11 pav., 1 kreivė). IR spektre (žr. 11 pav., 1 kreivė) absorbcijos juosta 1033 cm^{-1} ir dubletas 798 ir 779 cm^{-1} dažnių srityje patvirtina, kad keraminėje šukėje su 15 % FAU priedo yra kvarco ir jo kiekis, didėjant degimo temperatūrai, mažėja, nes mažėja minėtų juostų intensyvumas (žr. 11 pav., 2 kreivė).

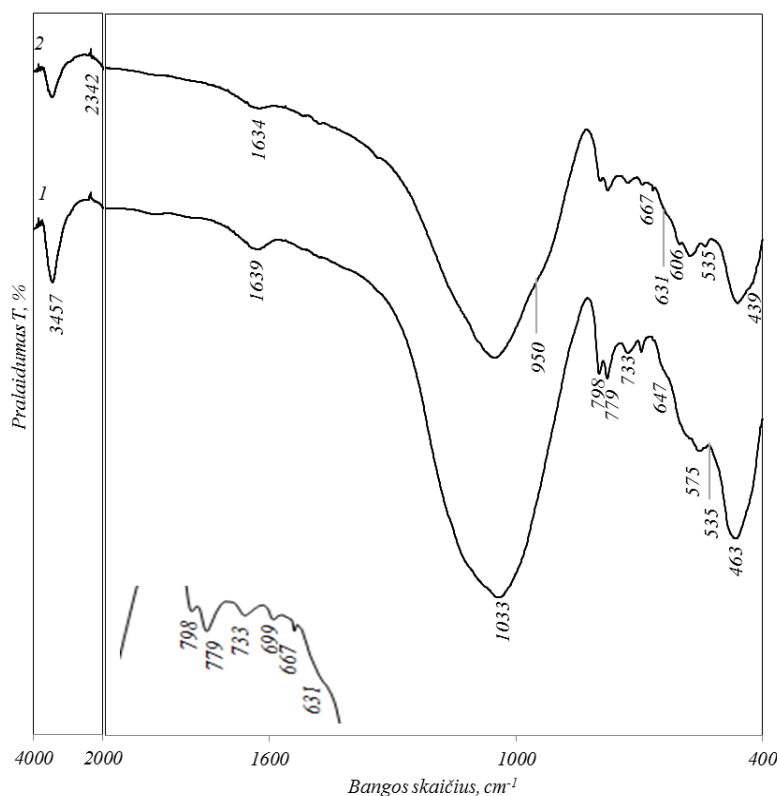
Absorbcijos juostos 3457 cm^{-1} ir 1639 cm^{-1} dažnių srityje rodo, kad keraminės šukės, išdegtos 800 °C temperatūroje, sudėtyje yra mineralų su hidroksi grupėmis (žr. 11 pav., 1 kreivė). Be to, juostos 556 ir 463 cm^{-1} dažnių srityje yra būdingos hidrožėručių grupės mineralui – muskovitui [90]. Todėl galima teigti, kad hidrožėručiai minėtoje temperatūroje dar nesuskilę. Iš literatūros duomenų žinoma, kad hidrožėručiai 1025 °C temperatūroje jau būna suskilę. Tačiau šios temperatūros spektrinėje kreivėje 3457 cm^{-1} ir 1639 cm^{-1} dažnių srityje vis dar gana aiškios, nors jų intensyvumas ir sumažėjęs (žr. 11 pav., 2 kreivė).

IR spektras patvirtina, kad keraminėje šukėje su 15 % FAU priedo, degant 800 °C temperatūroje susidaro ortoklazas (absorbcijos juostos 728 cm^{-1} 647 ir petys 540, kuris yra užgožiamas muskovito mineralo absorbcijos juostos).

Skirtingai negu Girininkų molio keraminės šukės, išdegtos 800 °C temperatūroje, IR spektre, keraminės šukės su 15 % FAU priedo spektre nėra karbonatams būdingų 1420 ir 876 cm^{-1} dažnio juostų (žr. 11 pav., 1 kreivė). O tai reiškia, kad karbonatai šioje šukėje yra visiškai suskilę. Beje, pridėjus 15 % priedo, santykinai sumažėja karbonatų kiekis formavimo mišinyje.

Hematito susidarymą 800 °C temperatūroje patvirtina juosta ~ 535 cm^{-1} dažnių srityje, kuri 1025 °C temperatūros spektrogramoje daug intensyvesnė. Tai reiškia, kad hematito kiekis didėjant degimo temperatūrai, didėja. Tiesa, kitos šiam mineralui būdingos absorbcijos juostos 475 cm^{-1} dažnių srityje identifikuoti nepavyko, nes ši dažnių sritis (spektrogramoje gana intensyvi juosta) būdinga įvairiems deformaciniams Si-O-Si ir O-Si-O virpesiams, t. y daugeliui silikatinių medžiagų [79] ir hematitui būdinga juosta persidengia su kitų junginių juostomis.

RSDA analizės metu nustatyta, kad didėjant degimo temperatūrai nuo 1000 iki 1050 °C, keraminės šukės su 15 % FAU dumblo sudėtyje mažėja anortito kiekis. Be to, anortito šioje šukėje susidaro daug mažiau, negu Girininkų molio šukėje (žr. 8 ir 10 pav., 2–4 kreivės). Tą patvirtina IR analizės rezultatai. 1025 °C temperatūroje degtos keraminės šukės su 15 % FAU dumblo spektre anortitui būdingos juostos 733, 575 cm^{-1} mažiau intensyvios, negu toje pačioje temperatūroje degtos Girininkų šukės spektre (žr. 8 ir 10 pav., 2 kreivė).



11 pav. Keraminės šukės su 15 % FAU priedo, degtos 4 h 800 °C (1) ir 1025 °C (2), IR spektrai

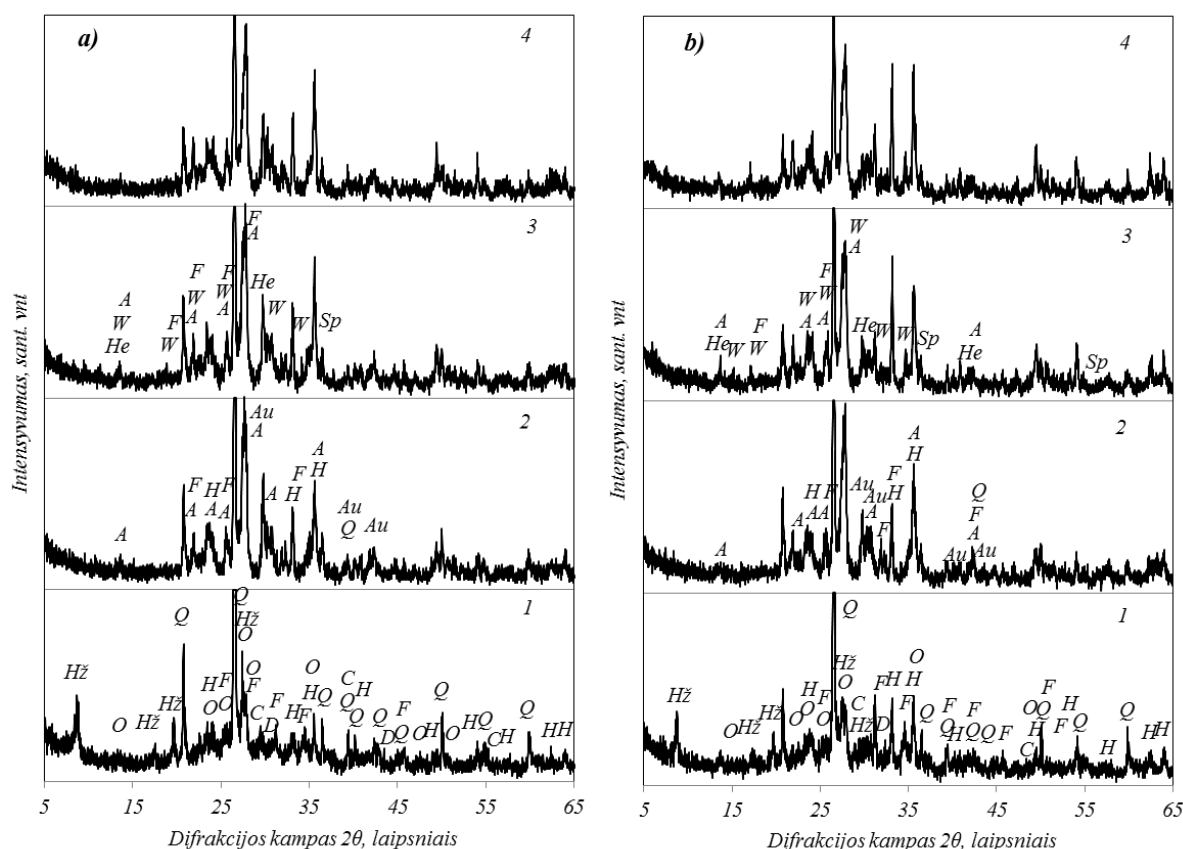
Vos pastebima absorbcijos juosta 1634 cm^{-1} dažnių srityje ir juostos 606 ir 699 cm^{-1} dažnių srityje 1025 °C temperatūros spektrogramoje galėjo atsirasti dėl valentinių ir deformacinių Zn-O virpesių [92, 93]. O vitlokito susidarymą patvirtina absorbcijos juostos 439 ir 631 cm^{-1} dažnių srityje (žr. 11 pav., 2 kreivė) [94].

RSDA analizės metu nustatyta, kad keraminėje šukėje su FAA dumblo priedu degimo 800 °C temperatūroje metu, be mineralų, kurie identifikuoti Girininkų molio keraminėje šukėje: hidrožeručių, kvarco ir hematito, susidaro fluorapatitas $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($d - 0,280, 0,270, 0,277$), kuris, autorių [95] teigimu, pagerina mechanines savybes (stiprį gniuždant) (žr. 12 a ir b pav., 1 kreivė). Natūralu, kad pagal smalių, būdingų šiam mineralui, intensyvumą, keraminėje šukėje su didesniu 15 % FAA dumblo priedu susidaro didesnis fluorapatito kiekis (žr. 12 a ir b pav.). Didėjant priedo kiekiui formavimo mišinyje, keraminėje šukėje susidaro daugiau fluorapatito (didina stiprį), tačiau kartu didėja ir išdegančių priedų kiekis. Todėl stiprio gniuždant padidėjimas, kurį turėtų įtakoti fluorapatitas, nepastebimas (žr. 7 lentelė).

Padidinus degimo temperatūrą iki 1000 °C , fluorapatito kiekis mažėja, o 1025 °C temperatūroje jį keičia mineralas vitlokitas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($d - 0,170, 0,310, 0,324, 0,469\text{ nm}$) (žr. 12 a ir b pav., 2 ir 3 kreivės). Be to, pastarojoje temperatūroje susidaro mineralas špinelis MgAl_2O_4 ($d - 0,246, 0,204, 0,472, 0,289\text{ nm}$), kuris taip pat bandiniams suteikia mechaninio stiprumo [96, 97].

RSDA analizės duomenimis degimo 1000 °C temperatūroje metu keraminėje šukėje su FAA dumblo priedu, kaip ir su FAU dumblu arba visai be priedo susidaro anortitas ir augitas.

Palyginus minėtų sudėčių keraminių šukių rentgenogramas, nustatyta, kad daugiausiai anortito ir augito susidaro šukėje be dumblo priedo, šiek tiek mažiau anortito susidaro šukėje su FAA priedu ir dar mažiau su FAU priedu (žr. 8, 10 ir 12 pav.). Didėjant FAA priedo kiekiui formavimo mišinyje ir didėjant degimo temperatūrai, susidarančio anortito kiekis (pagal smailių intensyvumą) keraminėje šukėje mažėja (žr. 12 a ir b pav., 2 – 4 kreivės). Tačiau reikia pastebėti, kad anortito mažiausiai susidaro keraminėje šukėje su 15 % FAU dumblo priedu (žr. 12 b pav.).



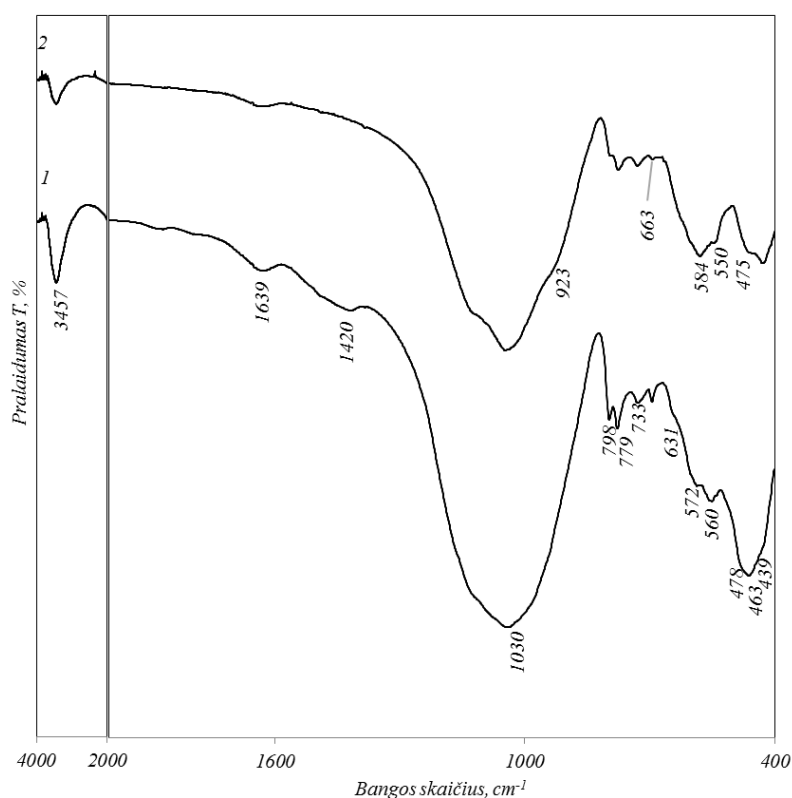
12 pav. Bandinių su 5 % (a) ir 15 % (b) FAA priedo, degtų 4 h 800 °C (1), 1000 °C (2) 1025 °C (3) ir 1050 °C (4) temperatūrose, keraminės šukės rentgenogramos. Žymenys: Q – kvarcas, C – kacitas, D – dolomitas, A – anortitas, Au – augitas, H – hematitas, F – fluorapatitas, He – hedenbergitas, W – vitlokitas, HZ – hidrožėručiai

Augitą, susidariusį 1000 °C temperatūroje, keraminėje šukėje su FAA dumblo priedu 1025 °C temperatūroje keičia mineralas hedenbergitas $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ($d = 0,293, 0,182$ nm), kuris mažina keraminės šukės stiprumą (11 pav., 2, 3 kreivės) [98]. Įdomu tai, kad hematito kiekis keraminėje šukėje su 5 % FAA dumblo priedo, didėjant degimo temperatūrai, išlieka beveik stabilus, bet didesnis negu Girininkų keraminėje šukėje (žr. 8 ir 12 a pav.). O keraminėje šukėje su 15 % šio priedo, išdegoje 1000 °C temperatūroje, hematito kiekis (pagal smailių intensyvumą) yra toks pats kaip ir su 5 % FAA. 1025 °C temperatūroje, suskilus augitui,

hematito susidaro daugiau, o 1050 °C temperatūros rentgenogramoje jam būdinga smailė dar intensyvesnė (žr. 12 a ir b pav.).

Fluorapatito susidarymą keraminėje šukėje su 15 % FAA dumblo priedo, degimo 800 °C temperatūroje metu patvirtina juostos 572, 560 cm⁻¹ dažnių srityje (žr. 13 pav., 1 kreivė) [99]. Kitų fluorapatitui būdingų virpesių absorbcijos juostos (1082, 980, 515 cm⁻¹ dažnių srityje) nebuvo identifikuotos, nes patenka į Si-O ryšių svyravimų ir deformacinių Si-O-Si ir O-Si-O virpesių zonas. Taip pat pastebima neryški hematitui būdinga absorbcijos juosta 645 cm⁻¹ dažnių srityje (535 cm⁻¹ srityje esančios absorbcijos juostos identifikuoti nepavyko) [96]. Vitlokito susidarymą patvirtina absorbcijos juostos 439 ir 631 cm⁻¹ dažnių srityje (žr. 13 pav., 1 kreivė).

1025 °C temperatūroje 15 % FAA keraminė šukė išdega panašiai, kaip ir Girininkų molio. Papildomai 923 cm⁻¹ dažnių srityje identifikuojamos vitlokitei, o 663 cm⁻¹ dažnių srityje hedenbergitui būdingos absorbcijos juostos (žr. 13 pav., 2 kreivė).



13 pav. Keraminės šukės su 15 % FAA priedu, degtos 4 h 800 °C (1) ir 1025 °C (2) temperatūrose, IR spektrai

Apibendrinant rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus nustatyta, kad, degant bandinius su FAU ir FAA priedais, jų mineralinė sudėtis kinta panašiai, tačiau pridant skirtingų priedų, susidaro papildomi mineralai (lyginant su Girininkų molio keramine šuke), kurie įtakoja keraminės šukės sukepimą bei mechanines savybes. Nustatyta, kad bandiniuose su FAU priedu susidaro kalcio cinko fosfatas, suteikiantis keraminei šukei stiprumo, kuris 1000 °C temperatūroje skyla į vitlokiteį ir cinko oksidą. Dėl šių junginių gerėja bandinių sukepimas,

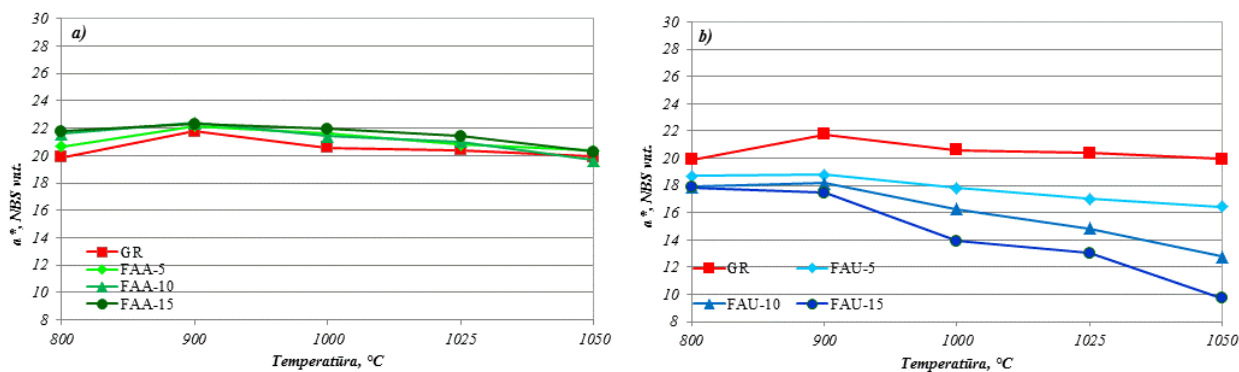
stipris gniuždant ir vandens įmirkis. Bandiniuose su FAA priedu susidaro fluorapatitas, kuris taip pat didina keraminės šukės stiprį, tačiau dėl susidariusio didesnio kiekio augito FAA bandiniai yra mažiau atsparūs stipriui gniuždant nei bandiniai su FAU priedu. Taip pat bandiniuose su FAA priedu 1025 °C temperatūroje susidaro vitlokitas, hedenbergitas bei špinelis. Bandiniuose su 5 % FAA ir FAU priedo, išdegtuose 1000–1025 °C temperatūrose susidaro maždaug toks pats kiekis hematito. Keraminės šukės su 15 % FAA ir FAU priedo, išdegtos 1025 ir 1050 °C temperatūrose, rentgenogramose hematitui būdingų smailių intensyvumas panašus. Taigi ir šio mineralo kiekis turėtų būti artimas. Tačiau keraminė šukė su FAU priedu yra tamsesnė. Galima daryti išvadą, kad keraminės šukės spalva priklauso ne tik nuo hematito, bet ir nuo kitų „jį lydinių“ mineralų, susidarančių keraminėje šukėje jos degimo metu.

Dėl atliekose esančių išdegančių medžiagų kiekio, padidinus priedų kiekius nuo 5 iki 15 % padidėja šukės poringumas ir sumažėja tankis (žr. 6 lentelė) bei stipris gniuždant (žr. 7 lentelė).

3.5. Fosfatavimo dumblo priedo kiekio įtaka keraminės šukės spalvai

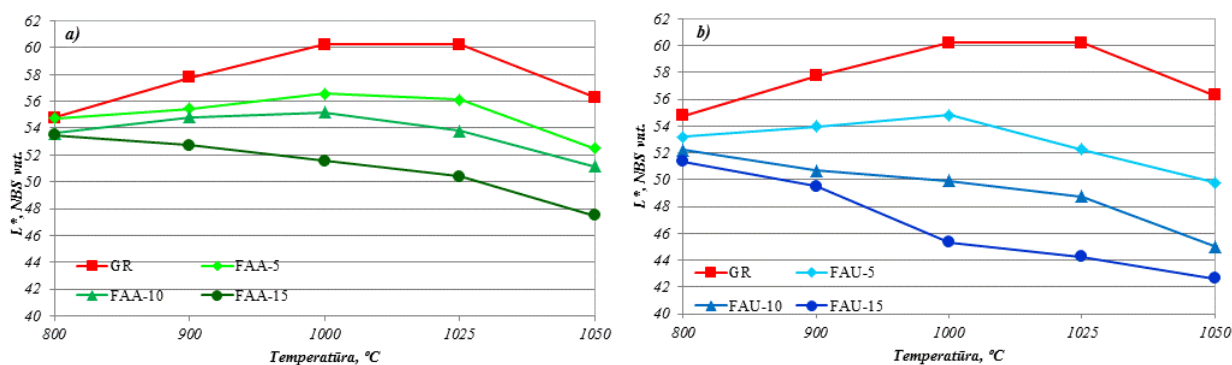
Degtų bandinių spalvos priklausomybės nuo mineralinės sudėties pokyčių, degimo metu įvertinimui buvo matuojamas bandinių spalvos kitimas, lyginant raudonos a^* ir geltonos b^* spalvos koordinatėms ir stebint kaip kinta spalvos šviesumas L^* .

Nustatyta, kad keraminės šukės spalva priklauso nuo degimo temperatūros. Remiantis rentgeno difrakcinės analizės duomenimis (žr. 8 pav., 1 kreivė), 800 °C temperatūroje degtoje keraminėje šukėje pilnai nesuskilę karbonatai ir hidrožeručiai, gausu kvarco, kuriam minėta degimo temperatūra dar ganėtinai maža, kad jis galėtų dalyvauti keraminės šukės susidarymo reakcijose. Visa tai gali lemti blankiai tamsią keraminės šukės spalvą. Be to Girininkų keraminės šukės, degtos 4 h 800 °C temperatūroje, rentgenogramoje hematitui, kuris suteikia šukei raudoną atspalvį, būdingų smailių matomi tik pėdsakai (žr. 8 pav., 1 kreivė). Todėl šios keraminės šukės raudonos spalvos koordinatės vertė – maža (žr. 14 pav).



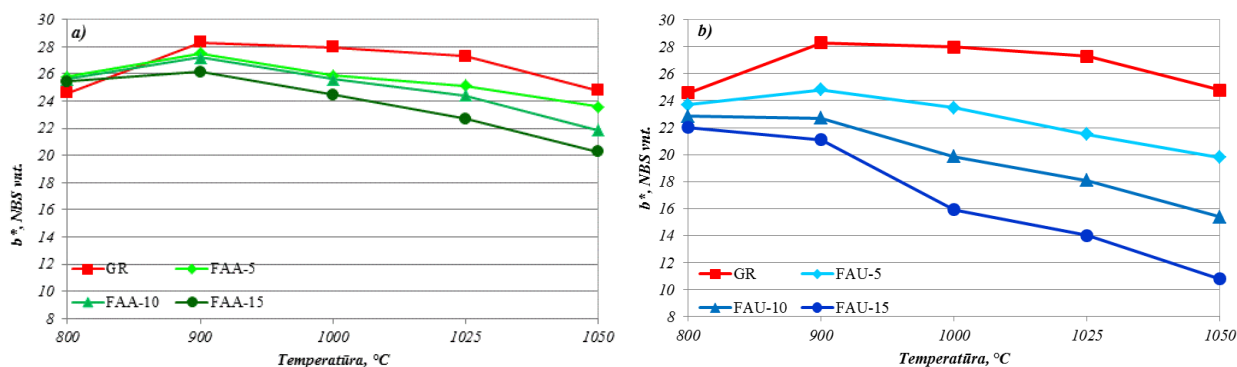
14 pav. Degimo temperatūros įtaka Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su 5 %, 10 % ir 15 % FAA (a) bei FAU (b) priedais raudonos spalvos koordinatei a^*

800 °C temperatūroje išdegta keraminė šukė su 5 % FAA ar FAU priedo yra šiek tiek šviesesnė už Girininkų molio keraminę šukę (žr. 15 pav.). Kadangi hematito smailių intensyvumas yra pakankamai ir vienodai mažas visų minėtų šukių rentgenogramose, todėl tikėtina, kad šukę su 5 % pašviesina fluorapatitas (bespalvis, baltas) ar kalcio cinko fosfatas (spalva šviesiai pilka), identifikuoti RSDA metu (žr. 10 ir 12 pav.).



15 pav. Degimo temperatūros įtaka Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su 5 %, 10 % ir 15 % FAA (a) bei FAU (b) priedais, spalvos šviesumui L*

1000 °C temperatūroje degoje Girininkų molio keraminėje šukėje hidrožėručiai bei feldšpatai jau suskilę, rentgenogramose matomos anortitui (baltas) ir augitui (geltonas) būdingos smailės (žr. 8 pav., 2 kreivė). Dėl šių mineralų susidarymo keraminė šukė ne tik šviesėja (L*), bet ir įgauna geltoną atspalvį (matoma vizualiai), ką patvirtina geltonos spalvos koordinatės b* vertės dominavimas prieš raudonos spalvos (žr. 14–16 pav. ir 17 pav.).



16 pav. Degimo temperatūros įtaka Girininkų molio keraminės šukės ir šukės su 5 %, 10 % ir 15 % FAA (a) bei FAU (b) priedais geltonos spalvos koordinatei b*

1000 °C rentgenogramoje intensyvesnės hematitui būdingos smailės (žr. 8 pav., 2 kreivė), tačiau galima tik spėti, kad šio mineralo kiekis dar per mažas, kad galėtų „atsverti“ geltoną atspalvį. Girininkų molio keraminės šukės šviesumo ir geltonos spalvos koordinatės yra didesnės negu toje pačioje temperatūroje išdegtos keraminės šukės su įvairiais FAA ir FAU priedų kiekiais (žr. 15 ir 16 pav.) nes, remiantis RSDA duomenimis (pagal smailių intensyvumą),

degimo 1000–1050 °C temperatūrose metu Girininkų šukėje susidaro didesni mineralų anortito ir ypač augito kiekiai (žr. 8 pav., 2–4 kreivės).

8 lentelė. Girininkų molio keraminės šukės spalvos parametrų kitimas keraminę šukę degant 1075 °C temperatūroje 1 ir 4 val bei 1050 °C temperatūroje 1 h.

Degimo režimas			
	1075-4	1050-1	1075-1
L*	53,39	58,43	56,33
a*	19,03	19,76	19,19
b*	22,30	25,45	23,86

1000 °C ir 1025 °C temperatūrose degtos Girininkų keraminės šukės rentgenogramose augito smailių intensyvumas panašus ir pakankamai didelis (žr. 8 pav., 2, 3 kreivės). Kadangi augito struktūroje yra įsiterpusi geležis, tai mažesnis jos kiekis yra hematite. Spektrofotometrinių analizės duomenimis 1000 ir 1025 °C temperatūrose degtos Girininkų keraminės šukės šviesumo, o taip pat raudonos ir geltonos spalvos vertės yra beveik vienodos, atitinkamai: ~ 60 NBS vnt., ~ 20,5 NBS vnt. ir 27,6 NBS vnt. (žr. 8 lent.). Raudonos spalvos koordinatės vertė yra mažesnė už geltonos (žr. 8 lent., 14 ir 16 pav. raudonos kreivės). 1050 °C temperatūroje išdegotje Girininkų keraminėje šukėje susidarius didesniui hematito kiekiui, keraminė šukė patamsėja 6,56 %, sumažėja jos raudonos ir geltonos spalvos koordinatės (žr. 14–16 pav.).

Keraminės šukės spalvos pokytį patvirtina ir optiniu mikroskopu darytos nuotraukos (žr. 17 a – c pav.), iš kurių matome, kad iki 1025 °C temperatūros Girininkų molio keraminės šukės spalvos šviesumas kinta mažai, keraminė šukė turi gelsvą atspalvį, o 1050 °C temperatūroje šukė tamsėja ir įgauna rudą atspalvį (žr. 17 a–c pav.)

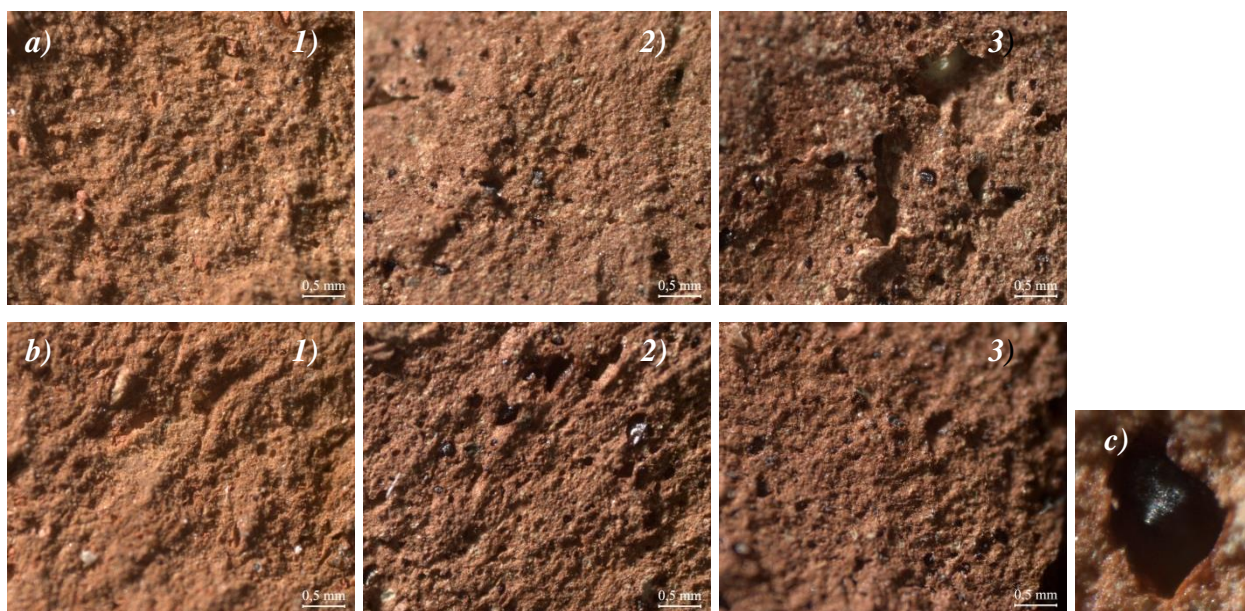


17 pav. Girininkų molio keraminės šukės, degtos 4 h 800 (a), 1025 (b) ir 1050 (c) °C temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos (didinimas 75 kartai)

Nustatyta priedo kiekio įtaka keraminės šukės spalvai. Kuo didesnis priedo kiekis, tuo keraminė šukė tamsesnė ir mažiau geltona (žr. 15, 16 a ir b pav.). Raudonos spalvos koordinatės labai priklauso nuo naudojamo priedo. Keraminės šukės su FAA dumblo priedu, nepriklausomai nuo priedo kiekio, a* vertės labai panašios, kinta nuo 19,03 iki 22,40 NBS vnt. (žr. 14 a pav.). Ir reikia pastebėti, kad keraminė šukė su FAA priedu yra šiek tiek raudonesnė už

Girininkų molio keraminę šukę (žr. 14 a pav.). Šukėje su 5 % FAA priedo susidaro didesnis hematito ir mažesnis augito kiekiai negu Girininkų šukėje. Tikėtina, kad todėl šukė su šiuo priedo kiekiu ir yra rausvesnė ir mažiau geltona (žr. 16 a pav.). Keraminės šukės spalva su 15 % FAA priedo labai priklauso nuo degimo temperatūros. Bandiniai degti 800 °C temperatūroje (žr. 18 pav., a1 ir b1) yra gelsvesni nei degant aukštesnėse temperatūrose. 800 °C ir 1000 °C temperatūrose išdegtoje šukėje su šiuo priedo kiekiu hematitui būdingų smailių intensyvumas maždaug toks pats kaip ir su 5 %. Tačiau skiriasi susidarančio augito smailių intensyvumas – jos mažesnės (žr. 12 pav., 1–4 kreivės.). Todėl mažėjant geltonos spalvos koordinatėms, daugiau išryškėja raudonas atspalvis. Didėjant degimo temperatūrai (1025 ir 1050 °C) mažėja ne tik augito, bet ir anortito kiekis, susidaro vitlokitas. Ypač padidėja hematitui būdingų smailių intensyvumas. Taigi, geltonai raudoną keraminės šukės spalvą keičia purpurinė (ruda) raudona [100, 101] (žr. 18 pav.).

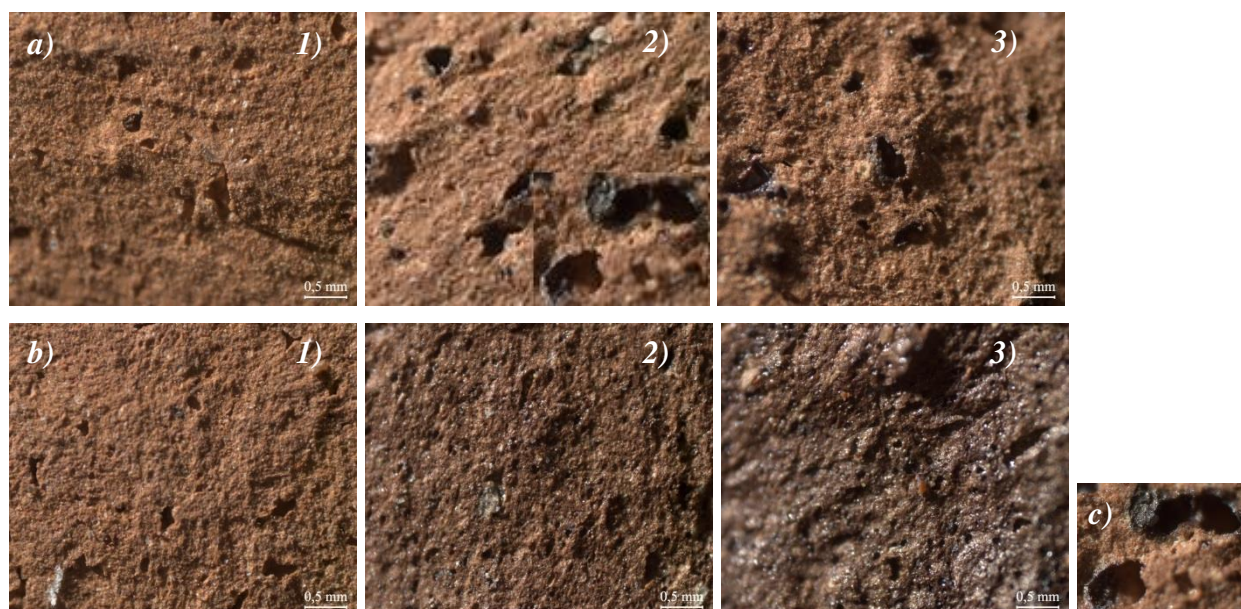
Taip pat 1025 ir 1050 °C temperatūrose išdegtos keraminės šukės su FAA dumblo priedu mikroskopinėse nuotraukose matomi raudonai rudi, sukepę, tikėtina, FAA priedo intarpai (žr. 18 c pav.). Natūralu, kad šių intarpų kiekis didėja, didinant priedo kiekį. Stebint mikroskopines nuotraukas galima daryti išvadą, kad stambesni dumblo priedo grūdėliai didesnėse temperatūrose lydosi, stiklėja, bet nedalyvauja keraminės šukės sukepimo procese. Tačiau dumblo degimo metu išsiskirianti šiluma gali intensyvinti keraminės šukės sukepimo procesus. Visuma susilydžiusio dumblo tamsių intarpų, aišku, įtakoja šukės spalvą taip pat: ji tampa rudesnė ir tamsesnė (žr. 18 pav., b1 ir b3).



18 pav. Keraminės šukės su 5% (a) ir 15% (b) FAA priedo, degtos 4 h 800 °C (1), 1025 °C (2) ir 1050 °C (3) temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos (didinimas 75 kartai)

Nustatyta, kad kuo didesnis FAU priedo kiekis, tuo keraminė šukė tamsesnė, o taip pat mažėja jos raudonos ir geltonos spalvos koordinatės vertės (žr. 14 b, 15 b ir 16 b pav.). RSDA analizės duomenimis keraminėje šukėje su 15 % FAU priedo susidaro žymiai didesnis hematito kiekis, negu šukėje su 5 % FAU priedo. Taip pat susidaro cinko oksidas (baltas), mažesnis anortito kiekis (balta spalva), o augitui būdingos smailės visai neidentifikuotos (žr. 10 pav. b, 1–4 kreivės). Dėl minėtų mineralinės sudėties pokyčių keraminėje šukėje dominuoja didesniams hematito kiekiui būdinga purpurinė raudona spalva (ruda) [100, 101].

Keraminėje šukėje su FAU priedu, 800 °C temperatūroje, dumblo intarpai raudonai rusvi ir beveik nepastebimi. Keliant temperatūrą iki 1050 °C temperatūros, dumblo intarpai sukepa, tamsėja ir tampa tamsiai rudi/juodi, o taip pat išdegusiose porose pastebimas metalinis žvilgesys, kas ir gali įtakoti keraminės šukės tamsėjančią spalvą (žr. 19, c pav.).



19 pav. Keraminės šukės su 5% (a) ir 15% (b) FAU priedu, degtos 4 h 800 °C (1), 1025 °C (2) ir 1050 °C (3) temperatūrose, optinio mikroskopo nuotraukos (didinimas 75 kartai)

Lyginant keraminės šukės su FAA ir FAU priedu spalvas pastebėta, kad šukė su FAU priedu yra tamsesnė, jos raudonos ir geltonos spalvos koordinatės yra mažesnės (žr. 14, 15, 16 pav.). Keraminėje šukėje su 5 % FAU priedu, išdegoje 800 – 1000 °C temperatūrose, susidaro maždaug toks pats hematito kiekis (pagal smailių intensyvumą) kaip ir šukėje su 5 % FAA priedo. Tačiau augito susidaro mažiau (smailių intensyvumas – mažesnis) ir todėl šio mineralo suteikiamas šukei gelsvas atspalvis mažėja taip pat (žr. 18 pav.). Tikėtina, kad dėl šios priežasties raudona spalva tampa mažiau ryški (žr. 18 pav.).

Optinės mikroskopijos analizės metu nustatyta, kad keraminė šukė su FAU dumblo priedu yra tamsesnė, blankesnė (pilkesnė), neturinti rausvo atspalvio (lyginant su FAA priedo turinčia šuke) (žr. 18, 19 a ir b 1–3 pav.). Keraminė šukė su FAU priedu tamsėja, didėjant šio dumblo

kiekiui ir degimo temperatūrai (žr. 19 a ir b 1–3 pav.). Mikroskopinės nuotraukos yra akivaizdus įrodymas, kad 1025 °C ir 1050 °C (ir ypač pastarojoje) temperatūrose keraminė šukė su 15 % FAU dumblo priedo sukepa (pradedą stiklėti) (žr. 19, b pav., 1–3 nuotraukos).

3.6. Formavimo masės, sudarytos iš Girininkų molio ir fosfatavimo dumblo, paruošimo technologinės rekomendacijos

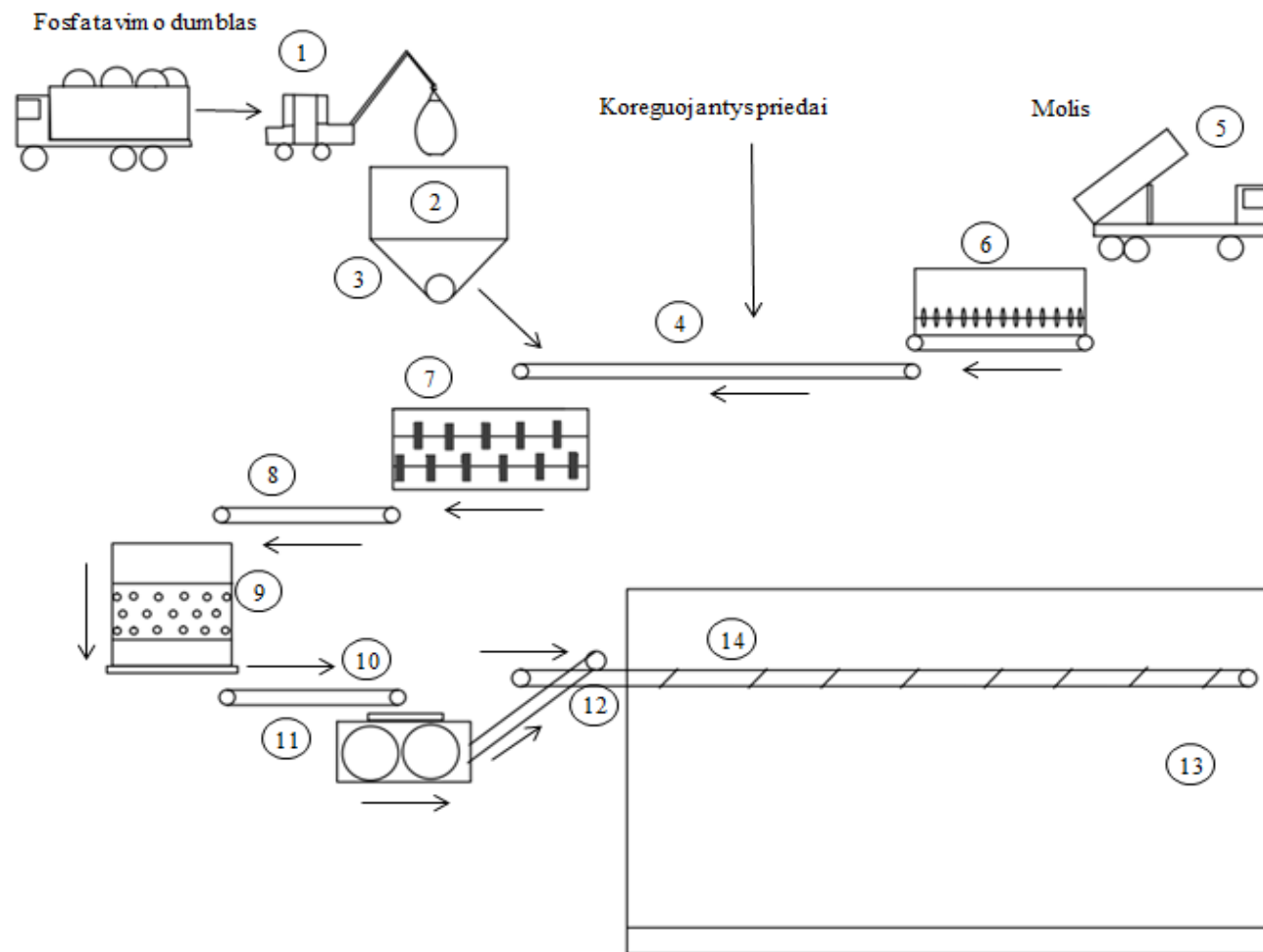
Atsižvelgiant į ankščiau pateiktų tyrimų duomenis, buvo sudaryta principinė technologinė schema (žr. 20 pav.), pagal kurią rekomenduojama ruošti formavimo masę iš Girininkų molio, fosfatavimo dumblo FAA ir FAU priedų bei kitų koreguojančių priedų (esant būtinumui).

Sausas ir smulkus fosfatavimo dumblas atvežamas didmaišiais (talpa 1000 kg). Krautuvu su gerve (1) maišai pakeliami virš bunkerio (2) ir fosfatavimo dumblo milteliai išpilami į jį. Fosfatavimo dumblas tūriniu dozatoriumi (3) tolygiai tiekiamas ant bendro žaliavų transporterio (4).

Molis iš telkinio atvežamas savivarčiu automobiliu (5) ir verčiamas į dėžinį tiekuvą su parentuvu (6). Čia dideli molio gabalai parentuvo daužikliais susmulkinami (vyksta pirminis molio apdorojimas) ir tiekiami ant bendro žaliavų transporterio (4).

Paruošti koreguojantys priedai, tokie kaip smėlis, šamotas ar pjuvenos, tiekiami tiesiogiai ant bendro žaliavų transporterio (4).

Bendru žaliavų transporteriu (4) žaliavos tiekiamos į dvivelenę maišyklę (7), kurioje vyksta pirminė mišinio homogenizacija. Iš dvivelenės maišyklės (7), formavimo masė krenta ant juostinio transporterio (8), kuriuo tiekama į trintuvą (9). Trintuve formavimo masė pertrinama per kiaurymes, esančias šio įrengimo korpuse, ir taip dar kartą suvienodinama jos sudėtis bei drėgmė. Homogenizuota formavimo masė juostiniu transporteriu (10) paduodama į smulkaus malimo valcus (11), iš jų krenta ant juostinio transporterio (12) ir tiekama ant sandėlyje esančio transporterio su nužertuvais (14). Nužertuvai formavimo masę tolygiai paskirsto sandėlyje (13). Čia formavimo masę tolygiam drėgmės pasiskirstymui paliekama išsigulėti 2 – 3 dienas.



20 pav. Formavimo masės, sudarytos iš Girininkų molio ir fosfatavimo dumбло, paruošimo principinė technologinė schema. 1 – krautuvas su gerve; 2 – fosfatavimo dumбло bunkeris; 3 – tūrinis dozatorius; 4 – bendras žaliavų transporteris; 5 – savivartis automobilis; 6 – dėžinis tiek tuvas su purentuvu; 7 – dvivelenė maišyklė; 8, 10, 12 – juostinis transporteris; 9 – trintuvas, 11 – smulkaus malimo valcai; 13 – sandėlis, 14 – transporteris su nužertuvais.

IŠVADOS

1. Girininkų molio keraminės šukės fizikinės savybės priklauso nuo jos mineralinės sudėties, kuri kinta, keičiant degimo temperatūrą ir trukmę. Didinant šiuos degimo parametrus molio keraminėje šukėje didėja anortito ir mažėja kvarco kiekis, ko pasėkoje ji geriau sukepa, tampa tankesnė, įgeria mažiau vandens bei didėja jos stipris gniuždant.

2. FAA dumblo priedas mažina keraminės šukės tankį ir stiprį gniuždant. FAU dumblo priedas aukštesnėje nei 1000 °C temperatūroje keraminės šukės tankį didina nuo 4 iki 21 %, o stipriui gniuždant įtakos beveik neturi. Kuo didesnė degimo temperatūra ir trukmė, tuo keraminė šukė tankesnė ir stipresnė. Stiprį gniuždant lemia susidariusio anortito mineralo kiekis.

3. Keraminės šukės su 15 % FAA dumblo priedo sukepimo pradžios temperatūra maždaug 60 °C, o su 15 % FAU priedo – 100 °C mažesnė negu keraminės šukės be priedų. Po degimo 1050 °C temperatūroje keraminės šukės su 10 ir 15 % FAU priedo vandens įmirkis < 5 %. Keraminė šukė su FAA dumblo priedu sukepa tik 1075 °C. Žemesnę keraminės šukės su FAU priedu sukepimo temperatūrą lemia didesni Fe_2O_3 ir Na_2O kiekiai, esantys šio dumblo sudėtyje.

4. Keraminė šukė tamsėja didėjant dumblo priedo kiekiui ir degimo temperatūrai. Keraminės šukės su FAU dumblo priedu spalva neturi rausvo atspalvio, yra tamsesnė ir blankesnė (pilkesnė) už šukę su FAA priedu. Keraminės šukės spalva priklauso ne tik nuo hematito kiekio, bet ir nuo augito (getona spalva) bei kitų mineralų, susidariusių degimo metu. Didėjant keraminės šukės mineralinėje sudėtyje hematito ir mažėjant augito kiekiams, geltonai raudoną keraminės šukės spalvą keičia purpurinė (ruda) raudona, nes anortitas bei kiti mineralai – vitlokitas ir fluorapatitas beveik neįtakoja spalvos.

5. Fosfotavimo dumblo priedas nedalyvauja keraminės šukės sukepimo procese, tačiau tolygiai pasiskirsto keraminėje šukėje pavienių grūdelių pavidale, kurie didesnėse temperatūrose lydosi ir stiklėja. Visuma susilydžiusio dumblo tamsių intarpų, aišku, įtakoja šukės spalvą taip pat: ji tampa rudesnė ir tamsesnė.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. O. Kizinevič , R. Žurauskienė , A. Špokauskas, R. Mačiulaitis. Application of Catalyst Waste to Ceramics Made of Raw Materials. Materials Science (Medžiagotyra). Vol. 11, No. 1, 2005
2. J. Szekely, G. Trapaga. Industrial Ecology the Need to Rethink the Materials Cycle: Some Problems, Solutions and Opportunities. Journal of Materials Research 10 (9), 1995: pp. 2178 – 2196.
3. R. Šiaučiūnas. Keraminių medžiagų cheminė technologija. Kaunas: Technologija, 2001.
4. A. Balandis, V. Jasiukevičius, M. Martynaitis, K. Strazdas Silikatų technologijos pagrindai. Vilnius. Mokslo ir enciklopedijų leidykla, 1995.
5. A. Minikauskas. Fosfatavimo procesas ir jo atliekų tvarkymas
6. Jurgita Malaiškienė, Ramunė Žurauskienė, Olga Kizinevič Efektyvi statybinė keramika. Vilnius „Technika“, 2012.
7. A. Bukantis, P. Gedžiūnas, J. Giedraitienė, G. Ignatavičius, J. Jonynas, P. Kavaliauskas, J. Lazauskienė, R. Reipšleger, G. Sakalauskiene, S. Sinkevičius, G. Šulijienė, G. Žilinskas, G. Valiukevičius. Lietuvos gamtinė būklė, procesai ir raida. Aplinkos apsaugos agentūra, Vilnius, 2008
8. Prieiga internete: <http://www.verslaspolitika.lt/lietuvos-zemes-gelmiu-turtai/>
9. A. Sadūnas. Aliumosilikatų degimas redukuojančių-oksiduojančių dujų terpėje. Monografija. Vilnius, 1998
10. D. Ramukevičius. Statybos pagrindai. Mokomoji knyga. Kaunas: Arvida, 2008.
11. A. Benhammou, B. Tanouti, L. Nibou, A. Yaacoubi, J. Bonnet. Mineralogical and Physicochemical Investigation of Mg-Smectite from Jbel Ghassoul, Marocco. Clays and Clay Minerals; April 2009; v. 57; no. 2; p. 264-270.
12. M. M. Elwan, E. A. El-Alfi, H. El-Didamony. Effect of sand and by-pass cement dust as non-plastic materials in clay bricks. Industrial Ceramics, 2001. 21: 87–93.
13. Prieiga internete: <http://www.scripgroup.com/limba/lituaniana/245/KERAMINS-MEDIAGOS-IR-DIRBINAI14394.php>
14. G. Lisachuk, O. Fedorenko, O. Pitak O, L. Bilostotska, Yu. Trusova, L. Pavlova, K. Dajneko. Theoretical background of alkaline-free tin content coating on ceramics in the system RO-SnO₂-Al₂O₃-SiO₂. National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, 2013
15. R. Šiaučiūnas. V. Valančienė. The colouring of clay body with industrial waste materials. Statyba, 2001.
16. R. Mačiulaitis, J. Malaiškienė. Statybinės keramikos charakteristikų ir technologinių parametrų reguliavimo galimybės. Monografija. Vilnius: Technika, 2012. 184 p

17. J. Britt. All about iron. *Ceramics Monthly*, 2011
18. N. K. Ameta, A. S. Wayal, P. Hiranandani. Stabilization of Dune Sand with Ceramic Tile Waste as Admixture. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 2013
19. Prieiga internete: <http://www.rokukeramika.lt/default.asp?f1=541&f2=525>
20. X. X. Xie, D. Zang, T. Fan, T. Sakata, H. Mori, T. Okabe, T. Hirose. The fabrication of composites with interpenetrating networks based on wood ceramics. *Materials Letters*, 2002, No. 56, 102–107
21. R. Mačiulaitis, J. Malaiškienė. Klinkerinė keramika ir jos gavimo būdas. Patentų aprašymas. Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, 2012.
22. Sabrah, B. A.; Ebied, E. A. 1985. Utilization of cement-dust as a substitute of some clay content in clay-sand, *Interbrick 1*: 29–37
23. E. El-Alfi, A. Radwan, H. Darweesh. Effect of sand as non-plastic material on ceramic properties of clay bricks. *Interceram*, 2004
24. A. Dailydytė, N. Mandeikytė, V. Valančienė, A. Kantautas. Glaukonitų panaudojimas keramikoje, *Cheminė technologija 2* (19), 2001, 38–43.
25. C.M.F. Vieira, C.A.C.M Dias, A.V. Mothe, R.J.Sanchez, S.N. Monteiro. Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha, *Cerâmica*, v. 53, pp. 381-387, 2007.
26. S.N. Monteiro, C.A.C.M Dias, A.V. Mothe, C.M.F. Vieira. Recycling of blast furnace sludge into clayey ceramics. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 21–27, 2007
27. A. R. Boccaccini, M. Kopf, W. Stumpfe. Glass–ceramics from filter dusts from waste initiators. *Ceramic International*, 1995, No. 21, p. 231–235
28. U. Sedmalis, S. Lagzdina, L. Bidermanis, J. Liepins. Building Ceramics with Hydraulic Activity. *Tile & Brick International 17* (2): 108–113, 2001
29. Prieiga internete: <http://articles.portal-tol.net/english-language-lt/Talkas>
30. Prieiga internete: ututi.com/content/get_content/3875
31. M. Romero, J. MaRincon, R. D. Rawlings, A. R. Boccaccini. Use of vitrified urban in cinerated waste as raw material from production of sintered red glass – ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2001, No. 36
32. N. F. Youssef, M. F. Abadir, M. A. O Shater. Utilization of soda glass (cullet) in the manufacturing of wall and floor tiles. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998, Volume 18
33. C.M.F. Vieira, S.N Monteiro. Incorporation of solid wastes in red ceramics – an updated review. *Laboratório de Materiais Avançados*, 2000
34. J. Malaiškienė, V. Kizinievič, R. Mačiulaitis, E. Šemelis. Influence of Assorted Waste on Building Ceramic Properties. *Materials science (medžiagotyra)*. Vol. 18, No. 4. 2012

35. S. Kazutaka, F. Shunsukei, N. Masashi, A. Yukiko, O. Tetsuro, K. Tadashi, N. Takashi. Accelerated degradation and improved bone-bonding ability of hydroxyapatite ceramics by the addition of glass. Biomaterials Volume 27, 2006, Pages 4738–4744
36. I. A. Levitskii, L. F. Papko, Yu. G. Pavlyukevich, S. E. Barantseva. Vitreous and Glass Ceramic Materials Based on Glauconite-Bearing Rocks. Glass and Ceramics Volume 62, 2005, pp 174-177
37. P. Torres, R.S.Manjate, S. Quaresma, H.R.Fernandes, J.M.F Ferreira. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges. Journal of the European Ceramic Society, No. 27, p. 4649-4655, 2007
38. W. Acchar, F.A. Vieira, D. Hotza. Effect of marble and granite sludge in clay materials. Materials Science and Engineering, 419, p. 306–309, 2006
39. G. Vaitkevičius. Puodininkystė profesionalizacija XIV – XVII a. Vilniuje. Lietuvos istorijos institutas. p. 195
40. J. Prankevičienė, V. Balkevičius. Sukepusios keramikos iš Dysnos radimvietės molio ir liesinančių priedų savybių tyrimai. Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2009
41. W. Hamilton, P. Babet. Clays and shales: summary of ceramic properties. Geological Survey, Alberta Research Council Alberta, 1975
42. G. Arthur, W. Robert. Industrial applications of bentonite. American Colloid Company, Skokie, Illinois
43. R. Saiah, B. Perrin, L. Rigal. Improvement of thermal properties of fired clays by introduction of vegetable matter. Journal of Building Physics 34(2) 124–142, 2010
44. L.A. Zemnukhova, E.D.Shkorina, G.A. Fedorishcheva, S.V. Tomshich, G.A. Klykov Buckwheat. Processing Waste as a Raw Material for Chemical Industry Proceedings. The 9th International Symposium on Buckwheat, 2004
45. T. Okutani. Utilization of Silica in Rice Hulls as Raw Materials for Silicon Semiconductors. Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.19 No.2 pp.51-59, 2009
46. A. Rabena, N. Ronald, T. Esteban. The Effects of Rice Hull Ash on Ceramics Glaze UNP. Research Journal Vol. XVII January-December, 2008
47. N. Quaranta, M. Unsen, H. Lo'pez, C. Giansiracusa, J. A. Roether, A. R. Boccaccini. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. Ceramics International Volume 37, Issue 1, January 2011, Pages 377–385
48. L. A. Zemnukhova, S. V. Tomshich, A. V. Kovekhova, L. Yu. Greben. Polysaccharides Prepared from Sunflower Production Waste. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007
49. A. A. Kadir, A. Mohajerani. Bricks: an excellent building material for recycling wastes. Environmental Management and Engineering, 2011

50. O. Kizinievič, R. Mačiulaitis, V. Kizinievič. Use of Rubber Waste in the Ceramic. Material science (madžiagotyra). Vol. 12, No. 3, 2006
51. D. Kasperiušaitė, F. Mikuckis, J. Navickas. Nedegto molio bandinių su sapropelio priedu termofizikinių savybių tyrimas. LŽŪU mokslo darbai. 2010. Nr. 86
52. D. Vaičiukynienė, A. Kantautas, G. Vaickelionis, V. Vaičiukynas. Sapropelis keramzito gamyboje. LŽŪU mokslo darbai. 2009. Nr. 83
53. Prieiga internete: <http://aromata.lt/lt/75/apie-moli-ir-unikaluji-gasula>
54. G. Dailydytė, N. Mandeikytė, V. Valančienė, A. Kantautas. Glaukonitų panaudojimas keramikoje. Cheminė technologija. Kaunas : Technologija. 2001, nr. 2(19). p. 38-43.
55. Prieiga internete: <https://ceramicartsdaily.org/wp-content/uploads/2011/03/cmtechnofileiron.pdf>
56. A.Hein, V. Kilikoglou. Modeling of Thermal Behavior of Ancient Metallurgical Ceramics. Journal of the american Ceramics society Volume 90, Issue 3 March 2007. Pages 878–884
57. G. Vaitkevičius. Puodininkystė profesionalizacija XIV – XVII a. Vilniuje. Lietuvos istorijos institutas. p. 195
58. E. Chalmin, C. Vignaud, H. Salomon, F. Farges, J. Susini. Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, Stanford, 2006
59. S. Švarcová, E. Kotulanová, D. Hradil, P. Bezdička. Laboratory powder X-Ray microdiffraction – the use for pigments and secondary salts identification in frescoes. 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008
60. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall. The Pigment Compendium A Dictionary of Historical Pigments. Copyright, 2004
61. A. E. Lavat, G. X. Gayo. New Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type (FeIII₂MV)-TiO₂. J. Chem. Chem. Eng. 8, 2014
62. G.A. Khater a, *, A. Abdel-Motelib b, A.W. El Manawi b, M.O. Abu Safiah c Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste Journal of Non-Crystalline Solids 358 ,2012. 1128–1134
63. M. R. Boudchicha, S. Achour, A. Harabi. Crystallization and sintering of cordierite and anorthite based binary ceramics. Journal of Materials Science Letters February 2001, Volume 20, Issue 3, pp 215-217
64. Prieiga per internetą: <http://lt.sciencegraph.net/wiki/Boksitas>
65. N. Yalcıođn, V. Sevincđ. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. Ceramics International 26, 2000, 485±493

66. V. M. Sglavo, S. Maurina, A. Conci, A. Salviati, G. Carturan, G. Cocco. Bauxite 'redmud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay – based ceramics. *Journal of Hazardous Materials* 254–255, 2013, 193–205
67. W. Wisniewski, R. Harizanova, G. Völksch, C. Rüssel. Crystallisation of iron containing glass–ceramics and the transformation of hematite to magnetite. **CrystEngComm**, 2011,**13**, 4025-4031
68. Prieiga internete: <http://www.sratc.lt/index.php?page=pavojingos-atliekos-2>
69. M. Arsenovic, Z. Radojevic, S. Stankovic. Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in bricks structure. *Construction and Building Materials* 37, 2012, 7–14
70. M. Arsenovic, Z. Radojevic. *Construction and Building Materials*, 2012, 37, 7 – 14.
71. J. Pileckaitė, V. Valančienė, A. Minikauskas, G. Denafas Galvaninio padengimo chromu nuotekų dumblo priedo įtaka keraminės šukės savybėms ISSN 1392 – 1231. CHEMINĖ TECHNOLOGIJA. 2014. Nr. 1 (65)
72. A. Minikauskas, G. Denafas. Fosfatavimo dumblo imobilizavimo neorganinėse matricose galimybės. *Cheminė technologija*. Nr 1 – 2 (57), 2011
73. Milica Arsenovic, Zagorka Radojevic, Slavka Stankovic. Removal of toxic metals from industrial sludge by fixing in bricks structure. *Construction and Building Materials* 37, 2012 7–14
74. T. Stefanowicz, M. Słowik, M. Osińska. Stabilizacja wodorotlenku chromu (III) w ceramice budowlanej. *Chemik*, 2001, 54, Nr5
75. M. Osińska, T. Stefanowicz, D. Pauksza. Nickel immobilization in ceramic matrix admixed with waste nickel hydroxide. *Waste Management*, Vol. 23, Issue 9, 2003, p. 871-877
76. R. Žurauskienė, F. Petrikaitis, R. Mačiulaitis, A. Špokauskas. Utilization of catalyst waste in production of sintered ceramics. *Materials Science*, ISSN 1392–1320, 2002, Vol. 8, No 1, p. 87–90.
77. Commission internationale de L'eclairage international commission on illumination internationale beleuchtungs kommission. Technical report. *Colorimetry second edition*, 1996.
78. C. CIE. Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometrics colour terms. Supplement No. 2 of CIE Publ. No. 15 (E1-1.31) 1971. Paris: Bureau Central de la CIE; 1978.
79. N. M., Mandeikytė, R. Šiaučiūnas. Keraminės technologijos laboratoriniai darbai. Kaunas, 1997.
80. R. Šiaučiūnas, K. Baltakys, A. Baltušnikas. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Vadovėlis, *Vitae litera*, 2007

81. C. Venturelli, M. Paganelli. Sintering Behaviour of Clays for the Production of Ceramics. Process Engineering. Expert System Solutions S.r.l. Modena/I. cfi/Ber. DKG 84, 2007, No.5 E. Psl. E1-E4.
82. A.M. Segadañesa, M.A. Carvalhob, W. Accharc. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. Applied Clay Science 30 (2005) 42– 52..
83. E. Post, J. B. Henderson. Characterization of Two Different Clay Materials by Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dilatometry (DIL) and Mass Spectrometry (MS) – 12215. Germany WM Conference, 2012
84. H.H. Assal, H. El-Didamony, M. Ramez, F.H. Mosalamy. The role of lime inclusions on the properties of fired clay articles. Ind. Ceram. 19, 82– 92, 1999
85. H. Thomas, G. Peer. Mineral raw materials in the brick and tile industry—important parameters in the daily practice of the geoscientist. part 2. Z.I 12, 20– 26, 2001
86. E Escalera, M L. Antti, M Odén. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. Materials Science and Engineering 31, 2012
87. M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Farhadi. Synthesis and characterization of spinel-type CuAl_2O_4 nanocrystalline by modified sol–gel method. Sol-Gel Sci Technol, 2009, 51:48–52
88. C. K. HuaNc, P. F. Konn, Infrared study of the carbonate minerals. The American mineralogist. VOL. 4.5, 1960
89. Prieiga internete: http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide
90. C. Cekli, G. Goller. The crystallisation behaviour and machinability of sodium – potassium mica and fluorapatite containing glass ceramics. J. Aust. Ceram. Soc. 43 [1], 2007, 9-17
91. M. Matsuoka. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. Copyright, The Japan Society of Applied Physics, 1971
92. M. Sayin, H. G. Von Reichenbach. Infrared spectra of muscovites as affected by chemical composition, heating and particle size. Institut für Bodenkunde, Technische Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 3000 Hannover 21, Federal Republic of Germany
93. H. Kumar, R. Rani. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy 14, 2013, 26-36
94. B. L. Jolliff, J. M. Huges, J. J. freeman, R. A. Zeigler. Crystal chemistry of lunar merrillite and comparison to other meteoritic and planetary suites of whitlockite and merrillite American Mineralogist, Volume 91, pages 1583-1595, 2006

95. P. P. Souza, R. A. Soares, M. A. Anjos, J. O. Freitas, A. E. Martinelli, D.F. Melo. Cement slurries of oil wells under high temperature and pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica flour. *Brazilian journal of petroleum and gas*. p. 105-113, 2012
96. M. Jarcho, R. L. Sarbury. Synthesis and fabrication of tricalcium phosphate (whitlockite) ceramic for potential prosthetic applications. *Journal of materials science*. 14, 1979. 142 – 150
97. G. R. Villalobos, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal. *Transparent Ceramics: Magnesium Aluminate Spinel* Optical Sciences Division.
98. P. P. Souza, R. A. Soares, M. A. Anjos, J. O. Freitas, A. E. Martinelli, D.F. Melo. Cement slurries of oil wells under high temperature and pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica flour. *Brazilian journal of petroleum and gas*. p. 105-113, 2012
99. D. W. Lindle, O. Hemmers. *Evaluation of Fluorapatite as a Waste-Form Material*, 2004
100. J. Torrent, U. Schwertman. Influence of hematite on the color of red beds.
101. B. Tanisana, S. Turan. Black ceramic pigments for porcelain tile bodies produced with chromite ores and iron oxide waste. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 12, No. 4, pp. 462~467, 2011