

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Jolanta PRANCKEVIČIENĖ

**IMPACT OF MINERAL WOOL
PRODUCTION WASTE ON
PROPERTIES OF SINTERED
CERAMICS**

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

**TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (08T)**



Vilnius LEIDYKLA TECHNICA 2011

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2006–2011.

Scientific Supervisor

Dr Valdas BALKEVIČIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

Consultant

Prof Dr Habil Antanas LAUKAITIS (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

The dissertation is being defended at the Council of Scientific Field of Materials Engineering at Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Prof Dr Albinas GAILIUS (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

Members:

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T),

Dr Jūratė ČESNIENĖ (Lithuanian Energy Institute, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T),

Prof Dr Habil Aivaras KAREIVA (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P),

Assoc Prof Dr Jadvyga ŽVIRONAITĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

Opponents:

Prof Dr Habil Stasys BOČKUS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T),

Dr Ina PUNDIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Technological Sciences, Materials Engineering – 08T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Council of Scientific Field of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at 2 p. m. on 12 December 2011.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4952, +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112;

e-mail: doktor@vgtu.lt

The summary of the doctoral dissertation was distributed on 11 November 2011. A copy of the doctoral dissertation is available for review at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

© Jolanta Pranckevičienė, 2011

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Jolanta PRANCKEVIČIENĖ

**MINERALINĖS VATOS GAMYBOS
ATLIEKŲ POVEIKIS SUKEPUSIOS
KERAMIKOS SAVYBĖMS**

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



Vilnius LEIDYKLA TECHNICA 2011

Disertacija rengta 2006–2011 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.
Mokslinis vadovas

dr. Valdas BALKEVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Konsultantas

prof. habil. dr. Antanas LAUKAITIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija ginama Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas

prof. dr. Albinas GAILIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Jūratė ČĖSNIENĖ (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T),

prof. habil. dr. Aivaras KAREIVA (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P),

doc. dr. Jadvyga ŽVIRONAITĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Oponentai:

prof. habil. dr. Stasys BOČKUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Ina PUNDIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. gruodžio 12 d. 14 val. Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4952, (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112;

el. paštas doktor@vgtu.lt

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2011 m. lapkričio 11 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos „Technika“ 1923-M mokslo literatūros knyga.

Introduction

Topicality of scientific problem. One of the important environmental aspects while realizing EU Environmental Directives and provisions of the Strategy on Prevention and Processing of Waste is the processing of mineral wool production waste (MWCF waste). Annually in Europe approximately 600 thousand tons of MWCF waste is formed in the processing lines using cupola furnaces. This waste should be returned to the process of production or made into a product suitable for use; however, the processing of mineral wool waste is rather a serious problem. When the melt dedicated for production of mineral wool comes from bath furnaces, the centrifuging waste can be re-melt. But with the melt received in cupola furnaces from raw pieces of diameter 80–100 mm, no re-melting is possible. For this purpose, the attempts have been done towards MWCF waste briquetting, Portland cement being a binder; however, such processing should be carried out on a separate technological line for briquetting which imply significant investment. The necessity to find other innovation solutions based on scientific researches is obvious.

To the aim of receiving of ceramic products with good physical-mechanical properties and long service life in severe exposure, it is indispensable to add appropriate non-plastic and fluxing agents, which can correct the sintering of ceramic body. The technology of ceramic products requires the additives to reduce plasticity of the clays used for preparation of forming mixes, as well as to modify the process of build-up of ceramic body and to correct the formation of mineral structure during the burning. It is also of importance that the additives could suppress the processes of destruction going on during the burning. Considering the properties of MWCF waste and nepheline syenite (NPH) (suitable dimensions of particles, suitable chemical composition), these additives can perform the abovementioned functions. It should be noted that using MWCF waste as a non-plastic additive and NPH as a fluxing additive, it is possible to cut down inputs of fossil raw materials and energy required for burning of products. Therefore, the application of waste for production of a high-quality product has not only an environmental, but also an economical effect.

Object of research. The objects of work are the following: waste of mineral wool production, low-melting illite clays, finishing ceramic products with MWCF non-plastic additive and NPH fluxing additive for use in severe exposure.

Purpose of work. To develop a method of neutralization for hardly utilizable MWCF waste. To develop finishing ceramics with mineral wool centrifuging waste as a non-plastic additive and with nepheline syenite as a fluxing additive, as well as a technology for production of such ceramics.

Tasks of work. To the aim of achieving of the mentioned purpose of work, the following tasks are formulated:

1. To investigate the contamination of mineral wool production waste by phenol and formaldehyde, to select a method for neutralization of phenol and formaldehyde.
2. To investigate the impact of neutralized MWCF waste and NPH additive on process of build-up of ceramic body while thermal processing of forming mixes from low-melting illite clays.
3. To establish the impact of MWCF waste and NPH additive on properties of ceramic body from low-melting illite clays.
4. To develop a durable ceramic material suitable for use in severe exposure.

Research methodology. The main properties of sintered ceramics were determined based on LST EN 771-1. For assessment of the structure of material, the methods of scanned electronic microscopy, X-Ray, thermography, dilatometry, porosimetry and ultrasound analysis was used. Melting characteristics were found by calculations and by experiments. For determination of phenol and formaldehyde content, the photocolometric analysis was used.

Scientific novelty

1. For the first time there was performed a complex of investigations on hardly utilizable mineral wool production waste, what enables to determine its suitability as a non-plastic additive for finishing ceramic products. It was established that for this purpose only the mineral wool centrifuging (MWCF) waste is suitable.
2. An effective and low-costing method was selected for neutralization of phenol and formaldehyde contained in MWCF waste what enables to use this waste as a non-plastic additive for production of finishing ceramic material.
3. It is established that MWCF waste when used as a non-plastic additive and NPH as a fluxing additive influence the build-up of sintered ceramic body during the burning of forming mixes from low-melting illite clays, i.e. these additives suppress processes of thermal

destruction, stimulate formation of minerals, which improve strength properties in the sintered ceramic body and compact the structure of sintered ceramic body.

4. There was investigated an impact of severe exposure on sintered ceramic body from low-melting illite clays, MWCF waste non-plastic additive and NPH fluxing additive.
5. There was developed a ceramic material resistant to severe exposure, using the non-plastic additive of MWCF waste and the fluxing NPH additive, both of them correcting the properties of sintered ceramic body.

Practical value. The developed ceramic material can be used for installation and finishing of exterior constructions (walls) in the residing houses operated in severe exposure. The application of MWCF waste enables to solve effectively the problem of utilization of this waste in production of ceramics, which are of high quality and environment-friendly.

Defended propositions

1. MWCF waste can be used as a non-plastic additive, which exerts an impact on sintering process of forming mix and build-up of ceramic body during the thermal processing and influences the formation of structure.
2. The fluxing additive NPH has an effect on mineral composition of ceramic body with non-plastic additive of MWCF waste and enhances the physical-mechanical properties of burned forming mixes.
3. The sintered ceramic body from low-melting illite clays with non-plastic additive of MWCF waste and fluxing NPH additive is resistant to impact of severe exposure.

Structure of dissertation. The volume of the work makes 103 pages, the text contains 12 numbered formulas, 43 illustrations and 14 tables. 126 references were used in the dissertation.

The dissertation consists of introduction, six chapters, summary of results, list of references and list of author's publications on subject of dissertation.

1. Survey of investigations on possibilities of utilization for mineral wool production waste

The performed analysis of literature shows that utilizable man-caused waste of various types can find applications in capacity of additives in production of ceramics. Such additives protect samples from cracking during the burning and lower their burning temperature. The forehand data of literature survey show that MWCF waste can also be used in production of ceramics. Furthermore, to the aim of lowering of liquid phase appearance temperature during the clay burning, it is necessary to use additives containing alkaline earth metal oxides or alkaline metal oxides.

2. Raw materials. Research methodology

Raw materials. For investigations, we used low-melting clays from Tauragė and Dysna finding-places, as well as non-plastic additives, such as MWCF waste and sand, and fluxing additive nepheline syenite.

Determination of content of water soluble and water insoluble organic materials. The total content of organic materials in mineral wool production waste was determined according to LST EN 13820:2004.

Determination of phenol and formaldehyde. The content of water soluble organic materials in mineral wool production waste is calculated as a difference between total organic material content and water insoluble organic material content.

Determination of chemical composition. For investigations, the chemical compositions of raw materials and additives were determined by the classic methods of chemical analysis for silicate materials.

Drying and burning modes of sample. The initial drying of molded samples was performed under natural laboratory conditions. Afterwards the samples were dried at temperature of 105 ± 5 °C to constant mass.

The samples were burned at temperatures of 1000 °C, 1020 °C, 1040 °C, 1060 °C, 1080 °C and 1100 °C. The exposure of samples to highest temperature of burning lasted 8 hours.

Preparation of NPH. NPH was ground in ball mill for 4 hours.

Investigation of granulometric composition. The granulometric composition of sand and MWCF waste was determined by apparatus HAVER EML 200 digital T according to LST EN 13139:2002+AC:2004. The granulometric composition of ground NPH was determined by apparatus Cilas 1090 Liquid.

Investigation of physical-mechanical properties. The physical-mechanical properties of sintered ceramics were determined basing on LST EN 771-1. The following methods were used: ultrasound analysis, calculating and experimental methods for determination of meltability characteristics.

Dilatometric investigations. The dilatometric investigations of samples were performed by dilatometer LINSEIS L76, temperature rise speed 4 °C/min., the highest temperature 1100 °C.

Thermographic investigations. The differential thermographical analysis was performed by derivatograph LINSEIS STA PT-1600, atmosphere – air, temperature up to 1100 °C, temperature rise: linear, 10 °C/min.

X-Ray investigations. The X-Ray analysis of samples under investigation was performed by X-Ray diffractometer DRON-7. The technical characteristics of X-Ray diffractometer: cathode – copper, filter – nickel, anode voltage – 30 kV, anode current – 8 mA, goniometer slots: 0.5, 1.0, 0.5 mm. The phase composition was identified basing on ASTM card file data.

Investigation of porosity. The porosity of burned samples was determined by apparatus PORE MASTER PM33-12. The laboratory sample for investigation was taken from the inner layer of burned sample.

Investigation of microstructure. The microstructure of MWCF waste was investigated by scanning electronic microscope EVO 50 EP. The microstructure of ceramic body was investigated by scanning electronic microscope JEOL JSM-7600F.

Investigation of freezing resistance. The freezing resistance of samples was determined according to LST 1985:2006, Page 6.

Compositions of forming mixes. For preparation of forming mixes, there was used 70–90 % sand, 10–30 % MWCF waste and 5–25 % fluxing NPH additive.

3. Investigations on toxicity of mineral wool production waste

The investigations on toxicity of mineral wool production waste were performed. It was established that panels of filter chambers and mixture of filter chamber panels and sediments are contaminated by high content of phenol and formaldehyde. In this waste the content of organic substances and phenol and formaldehyde is distributed very unevenly and their neutralization is a complicated matter. For these reasons, it is quite a problem to use this waste as a non-plastic additive in the production of ceramics. In the further investigations this waste was no longer used.

MWCF waste has a little bit of organic substances, 0.3–0.6 % and a rather high content of phenol and formaldehyde. It was established that phenol can be

neutralized by hydrogen peroxide with participation of the catalyst, ferrous (II) sulphate, while formaldehyde is neutralized spraying by 20 % aqueous solution of mixed diammonium hydrophosphate and carbamide.

4. Investigations on properties of burned forming mixes with non-plastic additive of mineral wool centrifuging waste

Scanning electron microscope (SEM) investigations of MWCF waste showed that it consists of particles of non-fibered melt (beads) and fiber of mineral wool (Fig. 1).

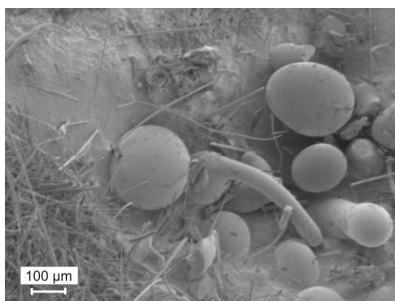


Fig. 1. Scanning electron microscope photo of mineral wool centrifuging waste

The investigations were performed as to impact of different content of non-plastic and fluxing additives on properties of burned ceramic products. For comparative investigations, control samples containing 20 % traditional non-plastic agent, sand (Sample TS20), were used. The data of investigation of density and water absorption testify that the ceramic body from low-melting illite clays with reduced plasticity by 20 % MWCF waste had the best properties (Sample TMV20). In samples from Tauragė clay burned at temperature of 1060 °C, the average density value was 2110 kg/m³, water absorption 4.1 %. While burning of samples from Dysna clay, the ceramic body was formed at temperature of 1040 °C, average density 2030 kg/m³, water absorption 2.1 % (Sample DMV20).

The results of investigations show that the fluxing additive NPH lowers the density of sintered ceramic body and the upper limit of burning temperature. After burning ceramic samples from Tauragė clay at 1060 °C, with reduced plasticity by adding in 20 % MWCF waste and with fluxing NPH additive of 15 %, the average value of density decreased down to 2020 kg/m³

(Sample TNF15). The upper limit of burning temperature decreased from 1100 °C to 1080 °C.

It was established that replacement of non-plastic additive sand by MWCF waste causes increase in compressive strength. The average value of compressive strength for ceramic samples from Tauragė clay (TMV20) burned at 1060 °C increased from 46.2 to 50.7 MPa, and that of ceramic samples from Dysna clay (DMV20) increased from 39.5 to 49.7 MPa.

The results of investigations show that at burning ceramic samples with additive NPH of 15 % (TNF15), the built ceramic body has higher content of liquid phase. The compressive strength increased within interval of temperatures from 1000 °C to 1080 °C. The values of compressive strength for ceramic samples burned at temperature of 1060 °C versus samples without additive NPH increased from 50.7 to 81.0 MPa.

5. Investigations on microstructure, mineral composition and durability of sintered ceramic body with additive of mineral wool centrifuging waste

The results of investigations showed that the non-plastic additive of MWCF waste and the fluxing additive NPH cause a lower expansion of samples under burning from Tauragė and Dysna clays within interval of temperatures from 560 °C to 840 °C (Fig. 2). Due to close contact between ceramic matrix and fibres of non-plastic, in ceramic samples from Tauragė clay, the expansion deformations decreased by 40 %, from 0.9 to 0.54 %, and those of ceramic samples from Dysna clay by 46 %, from 0.87 to 0.56 %. It was established that the expansion deformations of ceramic samples with fluxing additive NPH decreased to 0.3 %.

The investigation of porosity showed that the sintered ceramic body with non-plastic additive of MWCF waste is dominated by pores of diameter 0.14–0.55 µm and their volume changes from 0.0012 to 0.0152 cm³/g (Fig. 3). It was established that in the sintered ceramic body with fluxing additive NPH, the diameter of dominating pores increases from 0.025 to 2.75 µm, and the volume of such pores changes from 0.0006 to 0.0088 cm³/g.

Upon investigation of structure of ceramic sample TMV20 burned at temperature of 1060 °C, it was established that the ceramic body had built up fully. Upon examination of zone of contact of filament and particle (bead) of MWCF with ceramic matrix, it was established that adhesion is tight (Fig. 4, a)). The ceramic body is destructed by fracture of ceramic matrix, nevertheless, ceramic matrix particles of diameter 0.2–0.5 µm were detected on visible surface of filament (Fig. 4, b)). Filaments and particles (beads) of MWCF waste

firmly adhere to ceramic matrix and make a uniform structure, while filaments reinforce the ceramic body.

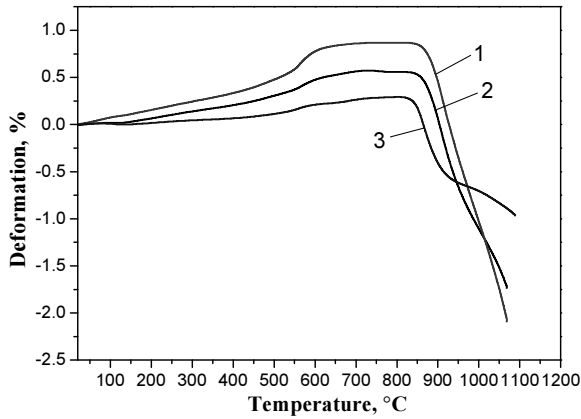


Fig. 2. Deformations of ceramic samples from Tauragė clay with non-plastic additive of mineral wool centrifuging waste and nepheline syenite additives during the burning: 1 – TS20, 2 – TMV20, 3 – TNF15

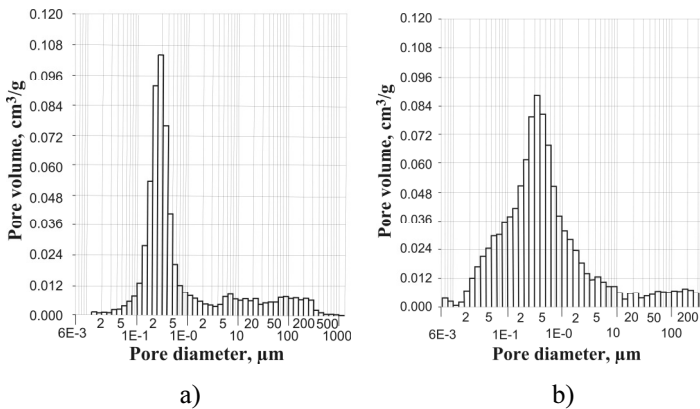
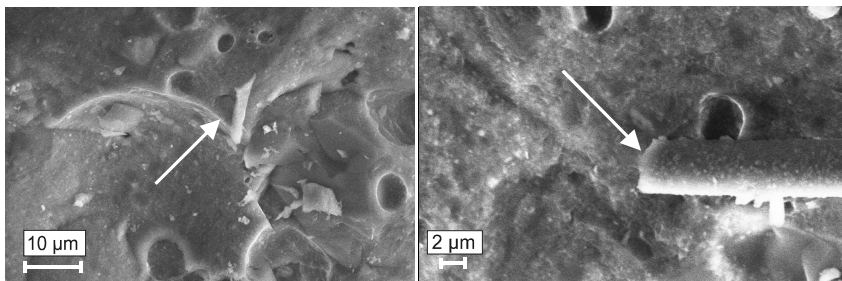


Fig. 3. Impact of non-plastic additive of mineral wool centrifuging waste and fluxing additive nepheline syenite on porosity of ceramic samples from Tauragė clay: a) TMV20; b) TNF15



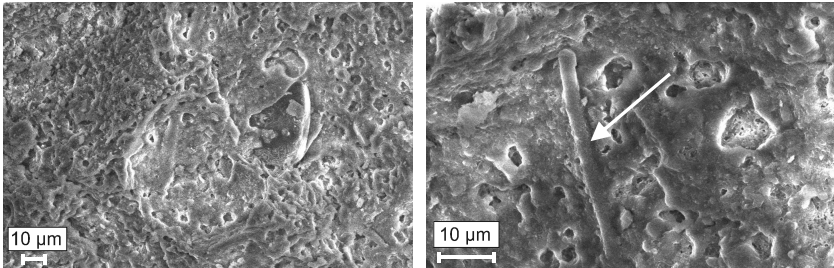
a)

b)

Fig. 4. Scanning electron microscope photos of structure of ceramic body built up at burning of sample TMV20 at 1060 °C: a) View of ceramic matrix and particles (beads) of mineral wool centrifuging waste b) Contact zone between ceramic matrix and filament of mineral wool centrifuging waste

The SEM investigation confirmed the results of porosity investigation. We can see that the ceramic matrix is characterized by high number of pores of diameter 1–5 μm (Fig. 5, a)). The results of investigation of burned ceramic sample TNF15 show that at building up of ceramic body, NPH particles are melting, thus forming a porous structure of ceramic body. The resulted glass phase makes a very tight contact between the particles and filaments of MWCF waste and the ceramic matrix (Fig. 5, b)). This increases the compressive strength of samples.

The X-Ray results show that the crystallization of amorphous structure of MWCF waste and the increase in CaO and MgO in the ceramic body decide a higher crystallization degree of minerals: diopside and anorthite in the ceramic body. It was established that due to a small layer of melt between NPH particles and ceramic matrix, the diffusion of K^+ and Na^+ ions contained in NPH is running towards ceramic matrix, along with crystallization of leucite. The formation of minerals of plagioclase group undergoes correction; therefore, a part of anorthite in the structure of sintered ceramic body is replaced by labradorite (Fig. 6).



a) b)

Fig. 5. Microstructure of ceramic body received upon burning of sample TNF15 (a, b) at temperature of 1060 °C

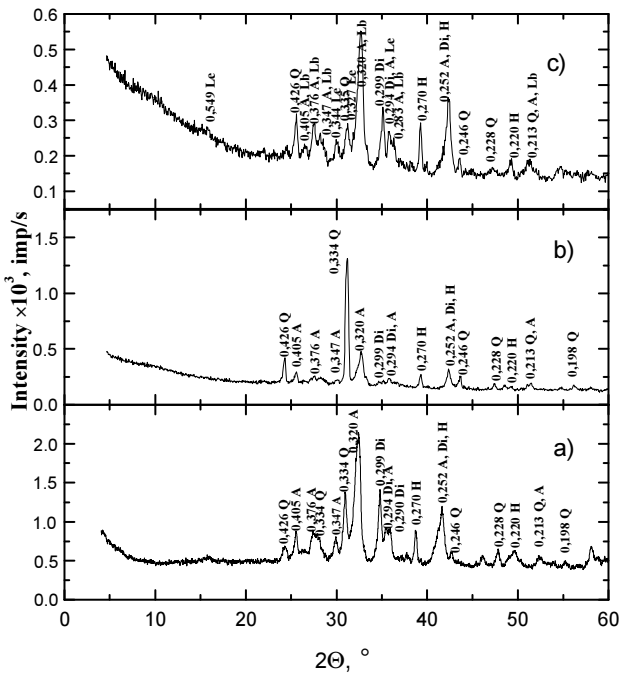


Fig. 6. X-Rays of sintered ceramic body received upon burning of ceramic samples at 1080 °C: a) TMV20, b) TS20, c) TNF15 (A – anorthite, H – hematite, Q – quartz, Le – leucite, Di – diopside, Lb – labradorite)

The burned samples withstood 300 cycles of unilateral freezing–thawing according to methods of LST 1985:2006, Page 6. The results of investigation show that the sintered ceramic body with non-plastic additive of MWCF waste and fluxing additive NPH can be used under climatic conditions of Lithuania.

6. Technology of manufacturing of ceramic products

Basing on the results of performed researches, a technological scheme for neutralization of MWCF waste and production of ceramics was prepared. The system of neutralization of MWCF waste is composed of tanks meant for phenol and formaldehyde neutralizing chemical solutions, pumps of periodic action, pipe branches with sprayers and MWCF waste disintegrator. Neutralized MWCF waste is supplied to the technological line of ceramic products. This line consists of clay storage and preparation unit, MWCF waste storage and feeding unit, additive NPH storage and preparation unit, ceramics formation and combustion unit, storehouse of products.

General conclusions

1. Upon investigation of contamination of mineral wool production waste by phenol and formaldehyde, it was established that for production of ceramics the most suitable is mineral wool centrifuging waste (MWCF waste). It was established that this waste is least contaminated by phenol and formaldehyde and that these compounds can be easily neutralized. The investigation of neutralized MWCF waste allows characterizing it as non-plastic additive suitable to reduce plasticity of low-melting illite clays.
2. The investigations of sintered ceramic body composed of low-melting illite clay, non-plastic additive of MWCF waste and fluxing NPH additive enable to state the following:
 - The sintered ceramic body made of clay from Tauragė finding-place and non-plastic additive of MWCF waste is received at burning of samples at 1060 °C, density of ceramic body 2110 kg/m³, water absorption 4.1 %.
 - Using Dysna clay, which is known as having lower calculated characteristic of meltability, the sintered ceramic body is received at burning of samples at 1040 °C, density of ceramic body 2030 kg/m³, water absorption 2.1 %.
 - During the building up of ceramic body, owing to close adhesion between the particles (beads) and fibres of MWCF waste and the

ceramic matrix, as well as owing to reinforcing impact of fibres, the deformations of body decreased. Upon replacement of sand by MWCF waste and adding 15 % nepheline syenite the expansion deformations for ceramic samples from Tauragė clay under burning within interval of temperatures from 720 to 840 °C decreased from 0.9 to 0.3 %.

3. The interaction between the ceramic matrix, the non-plastic additive of MWCF waste and the fluxing additive NPH was explained. At higher temperatures, the amorphous structure of minerals from the non-plastic additive, MWCF waste, is crystallizing and minerals of diopside are forming in the ceramic body. On surface of particles of NPH additive, a local liquid phase appears and active ions K^+ and Na^+ contained in the additive diffuse into ceramic matrix and react with clay minerals; therefore, in the crystalline structure of ceramic body, leucite is forming and a part of anorthite is replaced by labradorite. While melting of additive NPH particles, a small layer of melt covers particles and fibre of non-plastic additive MWCF waste. The pores of volume 0.0006–0.0088 cm^3/g and diameter 0.025–2.75 μm start dominating. The additive NPH forms a liquid phase, which reinforces the contact zone between the ceramic matrix and the particles and fibres of non-plastic additive. The ceramic samples with MWCF waste additive and NPH additive burned within interval of temperatures from 1000 to 1080 °C are characteristic of high strength, i.e. their compressive strength increased from 50.7 to 81.0 MPa.
4. The result is a finishing ceramic material from low-melting illite clay 65 %, 20 % non-plastic additive of MWCF waste and 15 % fluxing NPH additive. The main properties of it are the following:
 - density 2190 kg/m^3 ;
 - water absorption 4.3 %;
 - burning shrinkage 3.5 %;
 - compressive strength 81.0 MPa;
 - resistance to severe exposure 300 cycles.
5. Basing on the performed scientific researches, a technology for production of finishing ceramics was developed and this technology enables not only to utilize the waste in the production of ceramic materials, but also to use the man-caused raw material as a valuable non-plastic additive, which enhances the physical-mechanical properties of finishing ceramic products.

List of Published Works on the Topic of the Dissertation In the reviewed scientific periodical publications

Pranckevičienė, J.; Balkevičius, V. 2008. Investigation of Properties of Composite Ceramics *Materials science* (Medžiagotyra) 14(1): 55–58, ISSN 1392-1320. (Thomson ISI Web of Science).

Pranckevičienė J.; Balkevičius V. 2009. Sukepusios keramikos iš Dysnos radimvietės molio ir liesinančių priedų savybių tyrimai „*Mokslas – Lietuvos ateitis*“ 1(5): 15–19. ISSN 2029-2341 (Index Copernicus).

Pranckevičienė, J.; Balkevičius, V. 2010. Investigations on Properties of Sintered Ceramics out of Low-Melting Illite Clay and Additive of Fine-Dispersed Nepheline Syenite *Materials Science* (Medžiagotyra)16(3): 231–235, ISSN 1392-1320. (Thomson ISI Web of Science).

In the other editions

Petrikaitis F.; Pranckevičienė J.; Balkevičius V. 2006. Lengvai lydaus molio ir mineralinės vatos atliekų mišinio fizikinių savybių įvertinimas, iš *Statyba. 9-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ įvykusios Vilniuje 2006 m. kovo 30–31 d. pranešimų medžiaga*. Vilnius: Technika, 74–79. ISBN 9955-28-047-6.

Balkevičius V.; Eidukevičius K.; Pranckevičienė J.; Siaurys V. 2007. The investigation of briquettes characteristics made low melting illite clay and mineral wool waste, in The 9th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”: Selected papers (16–18 May 2007, Vilnius, Lithuania) 1: 11–14. ISBN 978-9955-28-198-6 (ISI Proceedings).

Pranckevičienė J.; Balkevičius V. 2007. Ilitinio molio ir plaušinių mineralinės vatos atliekų mišinio savybių tyrimas, iš *Statyba.10-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ įvykusios Vilniuje 2007 m. kovo 29–30 d. pranešimų medžiaga*. Vilnius: Technika, 90–95. ISBN 978-9955-28-163-4.

Pranckevičienė J.; Balkevičius V. 2008. Kompozitinės keramikos fizikinių-mechaninių savybių tyrimas, iš *Statyba.11-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ įvykusios Vilniuje 2008 m. balandžio 2–4 d. pranešimų medžiaga*. Vilnius: Technika, 75–83. ISBN 978-9955-28-319-5.

About the author

Jolanta Pranckevičienė was born on November 25, 1975 in Vilnius. In 2004 she was granted the Bachelor’s Degree on Building Engineering at Vilnius Gediminas Technical University, Department of Construction

Technology. In 2006 she was granted the Master's Degree on Building Engineering at Vilnius Gediminas Technical University, Department of Construction Technology. In 2006–2011 PhD student at Vilnius Gediminas Technical University. Presently she works as a researcher in the Laboratory of Building Materials of the Thermo-Insulation Institute of Vilnius Gediminas Technical University.

MINERALINĖS VATOS GAMYBOS ATLIEKŲ POVEIKIS SUKEPUSIOS KERAMIKOS SAVYBĖMS

Mokslo problemos aktualumas. Vienas iš svarbių aplinkosauginių aspektų, įgyvendinant ES aplinkosaugines direktyvas ir atliekų prevencijos bei perdirbimo strategijos nuostatas, yra mineralinės vatos gamybos atliekų perdirbimas. Europoje per metus susidaro apie 600 tūkst. t. mineralinės vatos centrifugavimo (MVCF) atliekų, kurios susikaupia tose linijose, kuriose naudojamos žemakrosnės. Šios atliekos turi būti gražinamos į gamybos procesą arba perdirbamos į vartojimui tinkamą produktą, tačiau mineralinės vatos atliekų perdirbimas yra pakankamai rimta problema. Kai lydalas, skirtas mineralinės vatos gamybai, gaunamas voninėse krosnyse, centrifugavimo atliekos gali būti perlydomos. Tačiau lydalą iš šachtinių krosnių (žemakrosnių), kuriose lydalas gaunamas iš 80–100 mm skersmens gabalinių žaliavų, tokios galimybės nėra. Bandoma MVCF atliekas briketuoti naudojant portlandcementį kaip rišamąją medžiagą, tačiau šiam perdirbimui reiktų atskirai įdiegti gamybinę briketavimo liniją mineralinės vatos technologijoje, kuriai reiktų didelių investicijų. Akivaizdu, kad būtina ieškoti moksliniais tyrimais paremtų inovacinių sprendimų šiai problemai spręsti.

Siekiant gauti keraminius gaminius, pasižyminčius geromis fizikinėmis, mechaninėmis savybėmis, ilgalaikiškumu stipriai ardančioje aplinkoje, į gamtinius aliumosilikatus būtina dėti atitinkamų liesinančių ir flusuojančių, keraminės šukės sukepimą koreguojančių priedų. Keraminių gaminių technologijoje reikalingi tokie priedai, kurie liesintų formavimo mišinio paruošimui naudojamus molių, modifikuotų keraminės šukės susidarymo procesą, koreguotų degimo metu mineralinės struktūros susidarymą. Taip pat svarbu, kad priedai mažintų degimo metu vykstančius destrukcijos procesus. Atsižvelgus į MVCF atliekų ir nefelino sienito (NF) savybes (tinkami dalelių matmenys, cheminė sudėtis), šiuos priedus galima naudoti dėl gebėjimo atlikti aukščiau paminėtas funkcijas. Reikia pažymėti, kad naudojant MVCF atliekas kaip liesinantį priedą ir NF kaip flusuojantį priedą, būtų sumažintas ir iškastinių žaliavų panaudojimas, ir gaminių degimui reikalingos energetinės

sąnaudos. Todėl atliekų utilizavimas gaminant aukštos kokybės produktą turi ne tik aplinkosauginį, bet ir ekonominį efektą.

Tyrimų objektas. Darbo tyrimų objektas yra mineralinės vatos gamybos atliekos, lengvai lydūs ilitiniai moliai, stipriai ardančioje aplinkoje naudojami apdailiniai keraminiai gaminiai su MVCF atliekų liesinančiu priedu ir NF fliusuojančiu priedu.

Darbo tikslas. Parinkti sunkiai utilizuojamų MVCF atliekų nukenksminimo būdą. Sukurti stipriai ardančioje aplinkoje naudojamus keraminius gaminius su MVCF atliekų liesinančiu ir NF fliusuojančiu priedais bei jų gamybos technologiją.

Darbo uždaviniai. Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie darbo uždaviniai:

1. Ištirti mineralinės vatos gamybos atliekų užterštumą fenoliu ir formaldehidu, parinkti fenolio ir formaldehido neutralizacijos (nukenksminimo) metodą.
2. Ištirti neutralizuotų MVCF atliekų ir NF priedo poveikį keraminės šukės susidarymo procesui termiškai apdorojant formavimo mišinius iš lengvai lydžių ilitinių molių.
3. Nustatyti neutralizuotų MVCF atliekų ir NF priedo poveikį keraminės šukės iš lengvai lydžių ilitinių molių savybėms.
4. Sukurti ilgaamžią, stipriai ardančioje aplinkoje tinkamą naudoti keraminę medžiagą.

Tyrimų metodika. Pagrindinės sukepusios keramikos savybės šiame darbe buvo nustatomos remiantis LST EN 771-1 standartu. Medžiagos struktūrai vertinti buvo naudojami skenuojančios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės, termografinės, dilatometrinės, porozimetrinės bei ultragarsinės analizės metodai. Naudoti skaičiuojamieji bei eksperimentiniai lydumo charakteristikų nustatymo metodai.

Mineralinės vatos gamybos atliekose esančio fenolio ir formaldehido kiekiui įvertinti naudota fotokolorimetrinė analizė.

Mokslinis naujumas

1. Pirmą kartą atliktas sunkiai utilizuojamų mineralinės vatos gamybos atliekų tyrimų kompleksas, sudarantis galimybę nustatyti jų tinkamumą naudoti kaip liesinantį priedą apdailos keraminiams gaminiams. Nustatyta, kad šiam tikslui tinka tik MVCF atliekos.

2. Parinktas efektyvus ir pigus MVCF atliekose esančių fenolio ir formaldehido nukenkaminimo (neutralizacijos) metodas.
3. Nustatyta, kad MVCF atliekos, panaudotos kaip liesinantis priedas, ir flusuojantis NF priedas veikia sukepusios keraminės šukės susidarymą degant formavimo mišinius iš lengvai lydžių ilitinių molių: mažina terminės destrukcijos procesus, skatina stiprumines savybes gerinančių mineralų susidarymą sukepusioje keraminėje šukėje, tankina sukepusios keraminės šukės struktūrą.
4. Ištirtas stipriai ardančios aplinkos poveikis sukepusiai keraminei šukei iš lengvai lydžių ilitinių molių, su liesinančiu MVCF atliekų ir flusuojančiu NF priedais.
5. Sukurta atspari stipriai ardančiai aplinkai keraminė medžiaga, panaudojant sukepusios keraminės šukės savybes koreguojantį liesinantį MVCF atliekų ir flusuojantį NF priedus.

Praktinė vertė. Sukurta keraminė medžiaga, kuri gali būti naudojama gyvenamųjų namų, eksploatuojamų stipriai ardančioje aplinkoje, išorinių konstrukcijų (sienų) įrengimui ir jų apdailai. MVCF atliekų panaudojimas sudaro galimybę spręsti šių atliekų utilizavimo problemą gaminant aukštos kokybės ir aplinkai saugius keraminius gaminius.

Ginamieji teiginiai

1. Mineralinės vatos centrifugavimo atliekos gali būti naudojamos kaip lengvai lydų ilitinių molį liesinantis priedas, kuris daro poveikį terminio apdorojamo metu vykstančiam formavimo mišinio sukepimo ir keraminės šukės susidarymo procesui, veikia struktūros formavimąsi.
2. Flusuojantis nefelino sienito priedas veikia keraminės šukės su liesinančiu mineralinės vatos centrifugavimo atliekų priedu mineralinę sudėtį, pagerina išdegtų formavimo mišinių fizikines ir mechanines savybes.
3. Sukepusi keraminė šukė iš lengvai lydžių ilitinių molių su mineralinės vatos centrifugavimo atliekų liesinančiu priedu ir nefelino sienito flusuojančiu priedu yra atspari stipriai ardančios aplinkos poveikiui.

Disertacijos struktūra. Darbo apimtis yra 103 puslapiai, tekste panaudota 12 numeruotų formulių, 43 paveikslai ir 14 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 126 literatūros šaltinių.

Disertaciją sudaro įvadas, šeši skyriai, rezultatų apibendrinimas, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai. Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas,

formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmasis skyrius skirtas literatūros apžvalgai. Jame pateiktos autorių rekomendacijos parenkant formavimo mišinių sudėtis keraminių gaminių gamybai. Aprašytos atliekų, gautų iš įvairių pramonės šakų panaudojimo galimybės, jų poveikis keraminės šukės susidarymui, fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Aprašyti fenolio ir formaldehido nukenksminimo metodai. Skyriaus pabaigoje pateiktos išvados ir darbo uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašytos darbe naudojamos žaliavos, jų savybės, tyrimų metodika, formavimo mišinių sudėtys bei jų parinkimas.

Trečiajame skyriuje pateikti mineralinės vatos gamybos atliekų toksiškumo ir fenolio bei formaldehido nukenksminimo tyrimo rezultatai.

Ketvirtajame skyriuje ištirtos išdegtų keraminių bandinių su liesinančiu technogeniniu priedu – MVCF atliekomis ir flusuojančiu priedu – nefelino sienitu (NF) savybės. Gauti rezultatai palyginti su tradicinės keramikos tyrimo rezultatais.

Penktajame skyriuje pateikti sukepusios keraminės šukės mikrostruktūros, mineralinės sudėties ir ilgalaikiškumo tyrimai.

Šeštajame skyriuje pateikta keraminių gaminių gamybos technologija.

Bendrosios išvados

1. Ištyrus mineralinės vatos gamybos atliekų užterštumą fenoliu ir formaldehidu nustatyta, kad keraminiams gaminiams gaminti yra tinkamiausios mineralinės vatos centrifugavimo atliekos. Nustatyta, kad šios atliekos mažiausiai užterštos fenoliu ir formaldehidu, kurie yra lengvai neutralizuojami. Neutralizuotų mineralinės vatos centrifugavimo atliekų tyrimas leidžia jas apibūdinti kaip tinkamas liesinti lengvai lydžius ilitinius molius.
2. Ištyrus sukepusią keraminę šukę, susidedančią iš lengvai lydaus ilitinio molio, mineralinės vatos centrifugavimo atliekų liesinančio ir nefelino sienito flusuojančio priedų, galima teigti:
 - sukepusi keraminė šukė iš Tauragės radimvietės molio ir liesinančio mineralinės vatos centrifugavimo atliekų priedo gauta išdegus bandinius esant 1060 °C temperatūrai, šukės tankis 2110 kg/m³, vandens įmirkis 4,1 %.
 - iš Dysnos radimvietės molio, pasižyminčio mažesne apskaičiuota lydumo charakteristika, sukepusi keraminė šukė gauta išdegus

- bandinius esant žemesnei (1040 °C) temperatūrai, jos tankis 2030 kg/m³, įmirkis 2,1 %.
- formuojantis keraminei šukei dėl glaudžios sankibos tarp mineralinės vatos centrifugavimo atliekų dalelių (karoliukų), plaušelių ir keraminės matricos bei armuojančio plaušelių poveikio, sumažėjo šukės deformacijos. Pakeitus smėlį mineralinės vatos centrifugavimo atliekomis ir pridėjus 15 % nefelino sienito, degamų keraminių bandinių iš Tauragės molio išsiplėtimo deformacijos temperatūrų intervale nuo 720 °C iki 840 °C sumažėjo nuo 0,9 % iki 0,3 %.
3. Išaiškinta keraminės matricos, liesinančio mineralinės vatos centrifugavimo atliekų ir flusuojančio nefelino sienito priedų sąveika. Esant aukštesnėms temperatūroms kristalizuojantis liesinančio mineralinės vatos centrifugavimo atliekų priedo amorfinei mineralų struktūrai, keraminėje šukėje susidaro diopsido mineralai. Nefelino sienito priedo dalelių paviršiuje formuojasi lokali skystoji fazė, priedo sudėtyje esantys aktyvūs K⁺ ir Na⁺ jonai difunduoja į keraminę matricą, reaguoja su molio mineralais, todėl kristalinėje keraminės šukės struktūroje susidaro leucitas, dalis anortito pakeičiama labradoritu. Lydantis nefelino sienito priedo dalelėms, lydalo sluoksnelis padengia liesinančio mineralinės vatos centrifugavimo atliekų priedo daleles ir plaušelius. Sukepusioje keraminėje šukėje vyrauja 0,0006 cm³/g – 0,0088 cm³/g tūrio ir 0,025 μm – 2,75 μm skersmens poros. Nefelino sienito priedas suformuoja stiklo fazę, kuri sutvirtina keraminės matricos, liesinančio priedo dalelių ir plaušelių sąlyčio zoną. Keraminių bandinių su mineralinės vatos centrifugavimo atliekų ir nefelino sienito priedais, išdegtų temperatūrų intervale nuo 1000 °C iki 1080 °C, gniuždymo stipris padidėjo nuo 50,7 MPa iki 81,0 MPa.
4. Gauta stipriai ardančios aplinkos poveikiui atspari apdailos keraminė medžiaga iš 65 % lengvai lydaus ilitinio molio, 20 % liesinančio mineralinės vatos centrifugavimo atliekų priedo ir 15 % flusuojančio nefelino sienito priedo. Pagrindinės jos savybės yra šios:
- tankis 2190 kg/m³;
 - vandens įmirkis 4,3 %;
 - degamasis susitraukimas 3,5 %;
 - gniuždymo stipris 81,0 MPa;
 - atsparumas stipriai ardančiai aplinkai 300 ciklų.
5. Remiantis atliktais moksliniais tyrimais sukurta keraminių apdailos gaminių gamybos technologija, kuri sudaro galimybę ne tik utilizuoti

mineralinės vatos centrifugavimo atliekas gaminant keramines medžiagas, bet ir naudoti technogeninę žaliavą kaip vertingą liesinantį priedą, kuris pagerina apdailos keraminių medžiagų fizikines ir mechanines savybes.

Trumpos žinios apie autorių

Jolanta Pranckevičienė gimė 1975 m. lapkričio 25 d. Vilniuje.

2004 m. įgijo statybos inžinerijos bakalauro laipsnį Vilniaus Gedimino technikos universiteto Statybos fakultete. 2006 m. įgijo statybos inžinerijos mokslo magistro laipsnį Vilniaus Gedimino technikos universiteto Statybos fakultete. 2006–2011 m. – Vilniaus Gedimino technikos universiteto doktorantė. Šiuo metu dirba tyrėja Vilniaus Gedimino technikos universiteto Termoizoliacijos mokslo instituto Statybinių medžiagų laboratorijoje.

Jolanta PRANCKEVIČIENĖ

IMPACT OF MINERAL WOOL PRODUCTION WASTE ON PROPERTIES OF
SINTERED CERAMICS

Summary of Doctoral Dissertation
Technological Sciences, Materials Engineering (08T)

Jolanta PRANCKEVIČIENĖ

MINERALINĖS VATOS GAMYBOS ATLIEKŲ POVEIKIS SUKEPUSIOS
KERAMIKOS SAVYBĖMS

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2011 11 09. 1,5 sp. l. Tiražas 70 egz.
Vilniaus Gedimino technikos universiteto
leidykla „Technika“,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,
<http://leidykla.vgtu.lt>
Spausdino UAB „Ciklonas“
J. Jasinskio g. 15, 01111 Vilnius