

Ocena przydatności wybranych surowców ilastych południowo-wschodniej Polski do produkcji kruszyw lekkich na podstawie mikroskopii wysokotemperaturowej

Hot stage microscopy in determining the suitability of selected clay rocks from south-eastern Poland to manufacture lightweight aggregates

Słowa kluczowe: kruszywa lekkie, keramzyt, ily południowo-wschodniej Polski, mikroskopia wysokotemperaturowa, smektyt

Keywords: lightweight aggregates (LWAs), keramsite, south-eastern Polish clays, hot stage microscopy, smectite

1. Wstęp

W ostatnich latach odnotowuje się znaczny wzrost zainteresowania materiałami uzyskanymi z przetwórstwa termicznego surowców ilastych. W Polsce prowadzona jest przede wszystkim obróbka termiczna surowców kaolinowych – w różnych zakresach temperaturowych i z otrzymaniem materiałów o zróżnicowanych właściwościach. Inne surowce ilaste: illitowe i smektytowe, są przetwarzane termicznie znacznie rzadziej. Wykorzystywane są one głównie do produkcji kruszyw lekkich (1). Ich zużycie w Polsce w 2009 roku wyniosło 0,5 mln ton; zakłady w Mszczonowie (województwo mazowieckie) oraz w Gniewie (województwo pomorskie) wyprodukowały 120 tysięcy ton kruszyw lekkich (2). Jak dotąd, surowce ilaste południowo-wschodniej Polski nie są używane do produkcji keramzytu. W niniejszej pracy zbadano pod tym kątem surowiec ilasto-krzemionkowy o podwyższonej zawartości smektytu, pochodzący z Dylągówki (województwo podkarpackie), oraz ily krakowieckie z Woli Rzędzińskiej, Łukowej i Harasiuk (występujące na terenie województw małopolskiego i podkarpackiego). Skład surowcowy tych kopalin przedstawiono w pracach Panny i in. (3, 4).

Badania przydatności wybranych surowców ilastych południowo-wschodniej Polski do produkcji lekkich kruszyw ceramicznych były już prowadzone z końcem ubiegłego wieku. Dotyczyły one iłóv krakowieckich z Falęcina, Strzegomia koło Staszowa i Oleśnicy (5) oraz karpaccich łupków fliszowych. Te ostatnie stanowiły przedmiot obszernej monografii Kity-Badak (6). Uzyskane przez tę autorkę wyniki dowodzą, że w tym regionie występują surowce o korzystnych właściwościach do produkcji kruszyw lekkich. Z punktu widzenia niniejszej pracy szczególnie ciekawym jest obszar Ulanicy, na którym stwierdzono występowanie kopaliny

1. Introduction

The products manufactured applying thermal processing of clay materials have recently aroused an increasing interest. In Poland it concerns mainly kaolinite that are treated at various temperature ranges and provide products of diversified properties. Other clay materials, i.e., those rich in illite and smectite, are thermally processed occasionally and used in manufacture lightweight aggregates (LWAs) (1). In the year 2009 approximately 120,000 tons of this aggregate was produced in Poland in two plants: Mszczonów (Mazowieckie Voivodeship) and Gniew (Pomorskie Voivodeship) from 500,000 t of such clay raw materials (2). Clays occurring in south-eastern Poland have not been used so far for the manufacture of lightweight aggregate. Thus, the suitability of the smectite-rich clay-siliceous rocks from Dylągówka (Podkarpackie Voivodeship) and the Krakowiec clays from Wola Rzędzińska, Łukowa and Harasiuki (Małopolskie Voivodeship and Podkarpackie Voivodeship) to such production has been investigated by the authors. Extensive characteristics of these clay commodities were presented by Panna et al. (3, 4).

Research on the applicability of the clays from south-eastern Poland to the manufacture of lightweight aggregates began in the seventies. The works concerned mainly the Krakowiec clays from Falęcina, Strzegom near Staszów and Oleśnica (5) and some Carpathian flysch shales. The latter were the subject of the monograph of Kita-Badak (6). She proved that the shales in question are perspective raw materials for lightweight aggregates production. The present work is focused on two sites located within the Dynowskie Foothills (Podkarpackie Voivodeship), i.e., in a region of Ulanica, where some rocks reveal a distinct ability to thermal

wykazującej podwyższoną zdolność do termicznego pęcznienia. Obszar ten i objęte doświadczeniami w niniejszej pracy surowce ze złoża Dylągówka położone są na Pogórzu Dynowskim (województwo podkarpackie) w bezpośrednim sąsiedztwie, w odległości zaledwie kilku kilometrów.

Kruszywa lekkie mają masę nasypową nie przekraczającą 1200 kg/m^3 . Zazwyczaj są one wytwarzane z ilów i łupków ilastych, a także z produktów ubocznych procesów wysokotemperaturowych, na przykład z popiołów lotnych i żużli (7). Keramzyt otrzymywany jest z surowców ilastych, które wykazują nawet sześciokrotny przyrost objętości podczas obróbki termicznej, co spowodowane jest wydzielaniem się gazów (8). Keramzyt ma twardą, spieczoną skorupę na powierzchni granul, podczas gdy ich wnętrze jest porowate, lekkie i ma pewną wytrzymałość. Jego zastosowania są wypadkową właściwości fizycznych i chemicznych. Ze względu na te właściwości poszczególne odmiany keramzytu znajdują zastosowanie w budownictwie jako kruszywo lekkie do izolacji termicznej i akustycznej, jako składnik betonów lekkich i betonowych prefabrykatów, a także w ogrodnictwie i geotechnice (7).

Termiczne pęcznienie surowców ilastych występuje wówczas, gdy fazy mineralne zawarte w ilach osiągają pod wpływem temperatury stan piroplastyczny, a wydzielające się gazy mają dostateczną prężność aby spowodować wzrost objętości zamkniętych porów (9). Zjawisko to występuje po przekroczeniu interwału spiekania, w temperaturze przekraczającej 1100°C . W takich warunkach, niektóre ily mięknąc pęcznieją, co objawia się szybkim wzrostem porowatości i objętości materiału (10). Gazy wywołujące to zjawisko – w zależności od składu mineralnego surowca – mogą pochodzić z rozkładu minerałów ilastych, rozkładu minerałów podrzędnych takich jak węglany (kalcyt) i siarczany (gips) oraz z wysokotemperaturowych reakcji redox. Mogą to być: dwutlenek węgla CO_2 , dwutlenek siarki SO_2 lub tlen O_2 pochodzący z redukcji tlenków żelaza (1). Na zdolność do pęcznienia można wpływać w procesie technologicznym poprzez wprowadzenie dodatków, do których należą: odpady przemysłu rafineryjnego i tłuszczowego, miążwę węglową, a nawet komunalne osady ściekowe (11). Bardzo dobre wyniki przynosi również zastosowanie niewielkiego dodatku Fe_2O_3 , który poza zwiększeniem rozmiarów porów, sprzyja poprawie właściwości mechanicznych produktu (12).

Głównym kryterium kwalifikującym ily pęczniejące jako surowiec do produkcji keramzytu jest jego współczynnik pęcznienia S . Jest on stosunkiem objętości próbki po pęcznieniu do jej objętości przed obróbką termiczną. Do produkcji kruszyw lekkich można stosować ily pęczniejące o współczynniku ekspansji większym od 4,5; a także mieszczącym się w przedziale 2,5-4,5 przy zastosowaniu odpowiednich dodatków zwiększających ekspansję. Jeśli kopalina ma mniejszy współczynnik S i interwał wzrostu objętości przekracza 50°C , to można zwiększyć ten współczynnik, stosując omówione dodatki (13).

expansion, and on the Dylągówka deposit located nearby, at the distance of some kilometers.

Lightweight aggregates (LWAs) have typically the bulk weight not exceeding 1200 kg/m^3 . They are usually manufactured from clays and clay shales, and also from some by-products of high-temperature technologies, for instance fly ashes and slags (7). Keramsite (LECA – lightweight expanded clay aggregate) is produced of clay raw materials that on heating reveal a 6-fold increase of their volume due to evolving gases (8). The product is composed of pellets with hard, sintered surface, while their interior is porous, light and resistant only within a certain range. Its applicability results from a combination of the LECA final physical and chemical properties. Therefore, keramsite varieties can be used in building as thermal and acoustic lightweight insulators, as components of lightweight concretes and concrete prefabricated products, also in horticulture and geotechnics (7).

Thermal expansion occurs when minerals present in the clay reach on heating the pyroplastic state, while a pressure of evolving gases is sufficient to increase the volume of closed pores (9). These processes take place after exceeding the range of firing of the clay rock, at temperatures above 1100°C . Under such conditions, clay-derived pellets become softer and expand, while their surface layer becomes sintered (10). The gases evolving on heating depend on the mineral composition of the clay and result from decomposition of clay minerals, decomposition of minor minerals such as carbonates (calcite) and sulphates (gypsum), and also from high-temperature redox reactions. They include (1): CO_2 (carbonate-derived), SO_2 (sulphate-derived) and O_2 (derived in reduction of iron to Fe(II)). The expansion ability can be controlled in the process by introducing additives, for example waste materials from refineries and fat-producing plants, coal mud and even communal sludge (11). A small addition of Fe_2O_3 is highly advantageous as it increases not only the size of pores but also improves mechanical properties of the product (12).

The suitability clays for the manufacture of keramsite is controlled mainly by their expansion index S . It is the ratio of the volume of the sample expanded to the sample volume prior to firing. For the production of LECA can only be used clays with the expansion index above 4.5, and also those with this index within the range 2.5-4.5, but after application of special expanding additives. If the clays have an S index lower than 2.5 and an expansion range above 50°C , the tests on increasing the S index should be undertaken (13).

2. Materials and methods

2.1. Materials

For the investigations the samples of clay deposit in south-eastern Poland: the claystones from Dylągówka (three samples collected at various depths of the deposit) and the Krakowiec clays from Hara-siuki, Wola Rzędzińska and Łukowa (Fig. 1). Of these six samples,

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

W badaniach stosowano reprezentatywne próbki surowców ilastych pochodzące z południowo-wschodniej Polski, a mianowicie: iłowce z Dylągówki (trzy próbki pochodzące z różnych głębokości złoża) oraz ility krakowieckie z Harasiuk, Woli Rzędzińskiej i Łukowej (rysunek 1). Iłowce z Dylągówki mają największą – w porównaniu z pozostałymi surowcami – zawartość minerałów ilastych, do których należą smektyt, illit i kaolinit. Udział pierwszego z tych minerałów przekracza zazwyczaj w tych iłowcach 30%. Odmiana stwierdzona w najwyższej części złoża Dylągówka (reprezentowana przez próbkę A) została zakwalifikowana do ceglasto-czerwonobrunatnych iłowców klinoptilolitowo-montmorillonitowych, których występowanie zostało również stwierdzone w innych obszarach Pogórza Dynowskiego. Pozostałe odmiany górnego pakietu łupków pstrych – reprezentowanych przez kopalinę barwy niebieskawej i jasnozielonej (próbki B i C) – zaliczane są do iłowców krzemionkowo-montmorillonitowych, gdyż mają zwiększony udział opalu (3).

ILITY krakowieckie stanowią najważniejszy surowiec ceramiki budowlanej południowo-wschodniej Polski, który jest wykorzystywany do produkcji wyrobów ceglarskich w wielu zakładach położonych w tej części kraju. Mają one stosunkowo jednorodny skład mineralny, w którym największy udział należy do następujących minerałów ilastych: illit, chloryt i smektyt. W przeciwieństwie do iłowców z Dylągówki mają one większą zawartość minerałów nieilastych, przede wszystkim kwarcu i kalcytu, a także reliktyw skałeni (4). Udział kalcytu pozwala zakwalifikować te surowce do iłow wapnistych, gdyż jego zawartość przekracza na ogół 10%. Do badań przeznaczono próbki pochodzące z kopalń iłow krakowieckich w Harasiukach, Woli Rzędzińskiej oraz Łukowej (kolejno próbki D, E i F). W celu porównawczym w przeprowadzonych badaniach nad pęcznieniem wysokotemperaturowym wykorzystano też ił zastoisowy ze złoża Gniew (próbka G), który jest stosowany w krajowym przemyśle kruszyw lekkich. Został on szeroko opisany w pracy Wyszomirskiego i in. (9).

2.2. Metody

2.2.1. Mikroskopia wysokotemperaturowa

Badania właściwości termicznych próbek w mikroskopie wysokotemperaturowym pozwalają na określenie charakterystycznych temperatur odpowiadających zmianom kształtu i pola powierzchni badanego surowca (rysunek 2). Uzyskane obrazy zmian kształtu próbki pozwalają na ustalenie temperatur: spiekania, mięknięcia, pęcznienia i początku topienia. Ich znajomość stanowi podstawę do oceny zakresu i interwału temperatur wypalania tworzywa lekkiego (13).

W celu zwiększenia dokładności wyznaczenia poszczególnych temperatur autorzy niniejszej pracy zaproponowali nową metodę analizy przebiegu zmian objętości próbek w trakcie ogrzewania. Polega ona na wykorzystaniu odpowiedniej techniki obliczeniowej

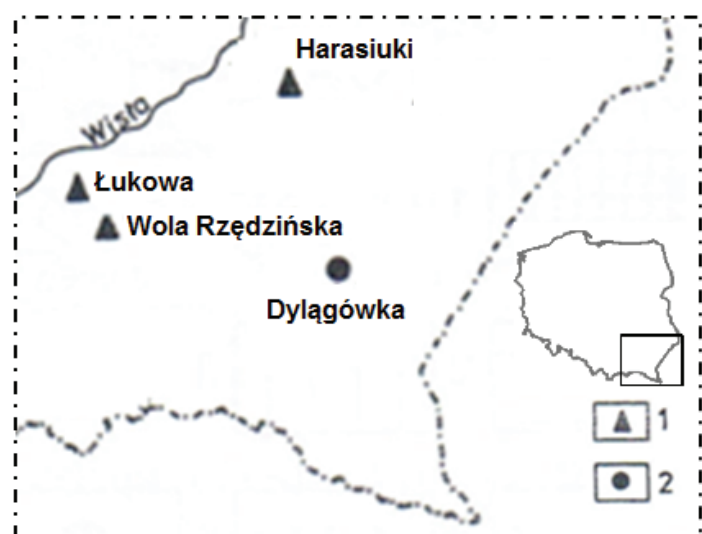
the claystones from Dylągówka have the highest content of clay minerals: smectites, illite and kaolinite, with smectite prevailing and making usually more than 30% by mass. The variety representing the upper part of the Dylągówka deposit (sample A) belongs to the brick-red to red brownish clinoptilolite-montmorillonite claystones, whose presence has also been established in other parts of the Dynowskie Foothills. The remaining varieties occurring in the lower part of the deposit (samples B and C) are bluish and light green; they have been described as siliceous-montmorillonite claystones because of their elevated opal contents (3).

The Krakowiec clays are the most important raw material for the building ceramics in south-eastern Poland, widely used in this region in manufacturing of bricks, roof tiles and similar building materials. They have relatively uniform mineral composition, in which prevail clay minerals: illite, chlorite and smectite. In comparison with the claystones from Dylągówka they contain higher amounts of non-clay minerals, such as quartz and calcite, accompanied by relicts of feldspars (4). Due to the content of calcite, usually exceeding 10%, the deposit has been classified as calcareous clays. Their samples were collected in open pits of the Krakowiec clays in Harasiuki, Wola Rzędzińska and Łukowa (samples D, E and F, respectively). For comparison, our investigations on thermal expansion included also the varved clays from the Gniew deposit (Pomerania, north Poland), which are used as a raw material in the domestic industry of LECA aggregates; the rock was described in details by Wyszomirski et al. (9).

2.2. Methods

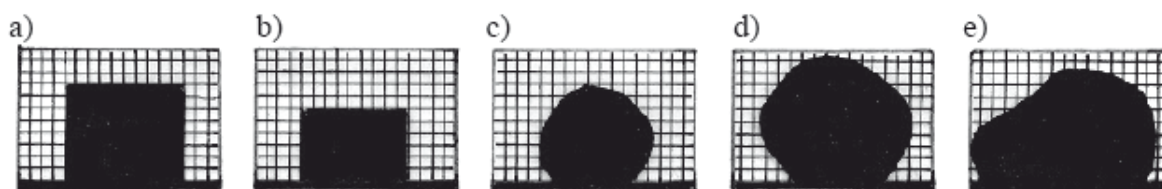
2.2.1. Hot stage microscopy

Investigations of the clay raw material thermal properties using a microscope equipped with a hot stage help identify the characteristic temperatures that mark changes of the shape and the surface area of the sample. They are based on the analysing of



Rys. 1. Lokalizacja złóż badanych surowców ilastych południowo-wschodniej Polski: 1 – ility krakowieckie, 2 – skała ilasto-krzemionkowa

Fig. 1. Location of the deposits in south-eastern Poland sampled in this study: 1 – Krakowiec clays, 2 – a clay-siliceous rock



Rys. 2. Obraz próbki surowca ilastego w mikroskopie wysokotemperaturowym. Temperatura: a – otoczenia, b – maksymalnego spieczenia, c – początku pęcznienia, d – maksymalnego spęcznienia, e – po maksymalnym spęcznieniu przed stopieniem (14)

Fig. 2. Images of a thermally expanding clay raw material recorded under a hot stage microscope. Temperatures: a – ambient, b – maximum sintering, c – beginning of expansion, d – maximum expansion, e – after maximum expansion just prior to melting (14)

opracowanej w programie Matlab (wersja 2013b), który umożliwia wyznaczenie pola powierzchni figury geometrycznej reprezentującej próbkę poddaną ogrzewaniu. Możliwe jest to dzięki uzyskaniu podczas pomiarów obrazów „black and white”, klatka po klatce oraz zliczaniu pikseli mających odpowiedni próg binaryzacji (poniżej zadanej skali szarości). Oprócz tego w programie analizowany jest wyłącznie kształt próbki, z wyłączeniem pola podstawy oraz pozostałych elementów składowych grafiki (rysunek 3). Pozwala to na otrzymanie wykresów zmian powierzchni próbki w stosunku do powierzchni próbki wyjściowej, w funkcji temperatury.

Przygotowanie próbek do badań polegało na wykonaniu z rozdrobnionego (<0,25 mm) materiału pastylek o średnicy około 2 mm i wysokości około 4 mm, przy użyciu praski ręcznej. Pomiar przeprowadzono w mikroskopie wysokotemperaturowym Misura HSM 3M produkcji włoskiej z szybkością ogrzewania próbki 10K/min.

the sample changing images, at growing temperatures (Fig. 2). These progressing shape changes help: 1. establish whether the sample has the capability of thermal expansion, and 2. determine its firing, softening, thermal expansion and melting temperatures. These technological properties are essential to establish the range of firing temperatures in LECA manufacture (13).

Considering the difficulties in a precise recording the specific technological temperatures and determining the expansion coefficient S , the authors have proposed a new attempt to establish the sample volume changes on heating. Based on applying a proper computing technique developed with the Matlab software (version 2013b), the procedure of the surface area measuring of the geometrical figure representing the heated sample was established. It is possible due to obtaining black and white continuous (film-like) images recorded in the frame-after-frame mode, followed by computing for each frame separately the number of pixels that are characterized by an adequate threshold binarization (below a pre-



Rys. 3. Pojedyncze klatki obrazu wykorzystywane podczas pomiaru pola powierzchni: próbki wyjściowej (symbole 1) i próbki wykazującej przyrost objętości (symbole 2), analizowanych w mikroskopie wysokotemperaturowym HSM przy użyciu programu Matlab: A – obrazy rzeczywiste klatek filmu, B – obrazy odwróconych kolorów po binaryzacji, C – wynik zliczania powierzchni największej figury geometrycznej obrazu

Fig. 3. Counting the surface area of single frames of the image: of the starting sample (marked 1) and the sample revealing a volume increase (marked 2). Conditions: a hot stage Misura microscope, the Matlab software. Explanations: A – the real image of the film frame, B – the image of inverted colours after binarization, C – the result of computing the surface area of the biggest (identified by the software) geometrical figure of the image

2.2.2. Inne zastosowane metody badawcze

Jako standardową metodę oceny składu mineralnego badanych iłów wykorzystano analizę rentgenograficzną. Wykonano ją przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert Pro. Identyfikację jakościową faz mineralnych występujących w analizowanych próbkach wykonano za pomocą programu HighScore Plus, stosując bazę danych ICSD.

Oznaczenie zawartości smektytu (montmorillonitu) przeprowadzono spektrofotometryczną metodą sorpcji trietylenotetraaminy miedzi (II) (15). W badaniach tych do wyznaczenia absorpcji światła przez barwne roztwory wykorzystano spektrofotometr T70 UV/VIS firmy PG Instruments Ltd. Oznaczenie pojemności wymiany kationów CEC metodą TETA Cu(II) polegało na zdyspergowaniu próbek przy użyciu alkoholu etylowego i wody destylowanej z zastosowaniem wanny ultradźwiękowej. Wartość CEC wyznaczana jest na podstawie fotokolorometrycznego pomiaru absorpcji światła o długości fali równej 620 nm w wyjściowym i końcowym roztworze kompleksu miedzi. Przyjmuje się, że wartość CEC wyznaczona metodą sorpcji TETA Cu(II) odpowiada rzeczywistemu udziałowi smektytu (montmorillonitu) w badanych próbkach (16).

Analizę rozkładu wielkości ziaren wykonano stosując wyjściową, nieutartą próbkę przy użyciu rentgenowskiego analizatora SediGraph 5100. W celu przeprowadzenia analizy ziarnowej sporządzono zawiesinę badanego materiału w 0,5% wodnym roztworze pirofosforanu sodu (po uprzednim usunięciu frakcji większej od 2 mm), co pozwala na zdyspergowanie agregatów ziaren smektytu.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Uzyskane zmiany pola powierzchni próbek w trakcie obróbki termicznej (rysunek 4) posłużyły do obliczenia zmiany objętości próbek w różnych temperaturach. Zauważono, że stosunek powierzchni tych pól odpowiada zmianie objętości próbek. Maksymalne zwiększenie objętości wykazały próbki iłowców z Dylągówki, w szczególności pochodzące z górnej i dolnej części złoża (próbki A i C), których współczynnik pęcznienia S wynosi ok. 2 (wzrost objętości 200%). Nieco mniejszą wartość wzrostu objętości równą około 1,5 osiągnęły próbki B i D (ze środkowej części złoża Dylągówka oraz z Harasiuk). Pozostałe surowce wykazały niewielki wzrost objętości.

W celu dokładnego opisu procesu pęcznienia próbek w wysokiej temperaturze, w tabeli 1 zestawiono następujące dane:

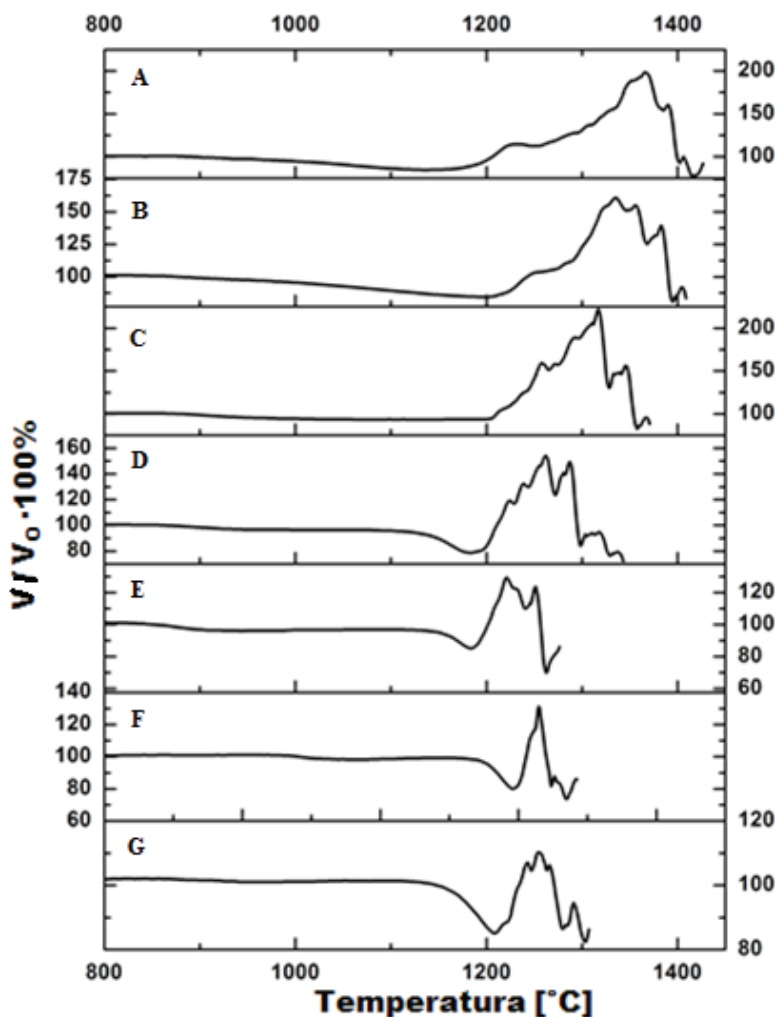
- temperatura początku pęcznienia t_p , za taką (z uwagi na niski współczynnik pęcznienia

determined greyscale). In addition, due to introducing a special formula, the shape of the sample is analysed excluding the basis area and the remaining elements of graphics (Fig. 3). Determining in this way an approximate surface area of the geometrical figure (i.e. of the sample) in each image frame, the authors obtained the graphs showing the changes of the heated sample surface area related to the starting sample surface area, in the function of temperature.

The samples for the microscope study were prepared from the ground (<0.25 mm) material as tablets with a diameter of ca 2 mm and a height of ca 4 mm, made with a hand press. The analyses were carried using a hot stage Misura HSM 3M microscope (Italy) applying the heating rate 10 K/min.

2.2.2. Other methods

For X-ray analyses the Philips X'Pert Pro diffractometer was used as a standard method to identify the mineral composition of the clay samples. An ICSD database was used in the mineral identification applying the HighScore Plus software.



Rys. 4. Zmiany objętości próbek (w %) – pochodzących z górnej (symbol A), środkowej (B) i dolnej (C) części złoża w Dylągówce oraz z Harasiuk (D), Woli Rzędzińskiej (E), Łukowej (F) i Gniewu (G) – w funkcji temperatury

Fig. 4. Changes of the volume increase (%) in the function of temperature of the clay raw materials from the upper (A), middle (B) and lower (C) parts of the Dylągówka deposit and from the Harasiuki (D), Wola Rzędzińska (E), Łukowa (F) and Gniew (G) deposits

S) przyjęto temperaturę, w której próbka w trakcie obróbki termicznej osiągnęła – po procesie mięknięcia i ponownym przyroście objętości – objętość próbki początkowej V_0 ;

- temperatura maksymalnego wzrostu objętości t_k , w której próbka osiągnęła jej największą wartość;
- interwał temperatury spęczniania próbki (I), stanowiący różnicę temperatur t_k i t_p ;
- współczynnik pęcznienia S próbki w temperaturze t_k .

Duży interwał przyrostu objętości (55-148°C) ilowca z Dylągówki (próbki A, B, C) świadczy o możliwości wykorzystania tego surowca do produkcji keramzytu po wprowadzeniu do niego dodatków zwiększających wzrost objętości (13). Stosunkowo duży zakres temperaturowy wzrostu objętości w przypadku tych próbek może wiązać się ze znacznym udziałem opalu (świadczy o tym podwyższone tło dyfraktogramów tych próbek), kosztem którego może powstać faza ciekła o dużej lepkości. Jest to możliwe w przypadku zawartości alkaliów (K_2O i Na_2O) w surowcu, co pozwala na utworzenie stopu bogatego w krzemionkę, pochodzącą z opalu. Znaczna zawartość potasu w próbkach A i B (tablica 2) może mieć duży wpływ na większy – w porównaniu z próbką C – interwał temperatury pęcznienia I . Przeprowadzone badania (17) dowodzą, że wprowadzenie do zestawu surowcowego pewnej ilości słuczki szklanej, która pozwala na otrzymanie w trakcie obróbki termicznej stopu o odpowiedniej lepkości, prowadzi do uzyskania w obecności dodatków spęczniających dobrej jakości keramzytu, nawet z surowców ilastych niewykazujących zdolności do pęcznienia. Tak więc uzyskanie kruszywa lekkiego z ilu zastoiskowego „Gniew” (próbka G) wymaga zapewne specjalnych – stanowiących tajemnicę producenta – zabiegów technologicznych, z uwagi na niewielki współczynnik pęcznienia S (około 1,15). Ił z tego złoża ulega jednak przemianom termicznym w niższej – w porównaniu z innymi, badanymi próbkami – temperaturze, co jest korzystne z technologicznego punktu widzenia.

Przyczyną pojawienia się skokowych zmian w przebiegu krzywych wzrostu objętości próbek (rysunek 4) jest pękanie zewnętrznych, szklanych skorupki na powierzchni badanych pastylek i przejawy ich mięknięcia. We wszystkich przypadkach pękanie zewnętrznej

Tablica 1 / Table 1

DANE POMIAROWE PROCESU TERMICZNEGO PĘCZNIENIA PRÓBEK, Z BADAŃ MIKROSKOPIĄ WYSOKOTEMPERATUROWĄ
SELECTED PARAMETERS OF THE THERMAL EXPANSION OF THE CLAY SAMPLES, DETERMINED IN HSM MICROSCOPY

Symbol próbki*	Temperatura początku pęcznienia t_p , °C	Temperatura maksymalnej ekspansji t_k , °C	Interwał temperatury wypalania I °C	Współczynnik pęcznienia S , w temperaturze t_k j.u.
A	1207	1355	148	1,91
B	1244	1330	86	1,56
C	1211	1266	55	1,51
D	1210	1236	26	1,31
E	1202	1217	15	1,22
F	1211	1221	10	1,15
G	1192	_**	_**	_**

*nazwy złożów podano w opisie rysunków 4 i 5; ** próbka nie osiągnęła podczas pomiaru wysokości początkowej

*for names of deposits see the text, e.g. descriptions of Figures 4 and 5; **: the sample did not returned to its initial height

The content of smectite (montmorillonite) was analysed with the spectrophotometric method on the basis of the sorption of copper (II) triethylenetetramine (15) with a T70 UV/VIS spectrophotometer (PG Instruments Ltd). The samples were dispersed using ethyl alcohol and distilled water in an ultrasonic bath and their cation exchange capacity (CEC) was determined using the TETA Cu(II) method. The CEC values were determined measuring the light absorption of the 620 nm wave by the starting and final solutions of copper complexes. It is assumed that the CEC values established in such a procedure correspond to the real contents of smectite (montmorillonite) (16).

Grain size distribution of raw samples was measured using an X-ray SediGraph 5100 analyser. After removing the grain fraction >2 mm, the remaining material was dispersed in the 0.5% water solution of sodium pyrophosphate, among others to break up conglomerates of smectite grains, and the suspension placed into the instrument.

3. Results and discussion

The changes of the surface area V of the samples as a function of temperature compared with the surface area V_0 of the samples before heating were determined analysing the digital images recorded under a hot stage microscope; they are presented in Fig. 4. It has been accepted that the ratio of the changes of the surface areas correspond to the changes of the sample volumes on heating. The highest increase was recorded for the samples of the claystones from Dylągówka, particularly for the samples A and C representing the highermost and lowermost parts of the deposit; their coefficients of expansion S were ca 2 (i.e. an expansion of 200%). Some lower S , close to ca 1.5, have shown the samples B and D, from the middle part of the Dylągówka and Harasiuki deposits, respectively. Expansion of the remaining three samples was low.

Detailed characteristics of the thermal expansion process are presented in Table 1 as a record of the following parameters:

- the temperature of the beginning of expansion t_p . Assumed due to a low expansion coefficient S as the temperature at which

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY [% MAS.] SUROWCÓW ILASTO-KRZEMIONKOWYCH Z DYŁĄGÓWKI, POCHODZĄCYCH Z GÓRNEJ (PRÓBK A), ŚRODKOWEJ (B) I DOLNEJ (C) CZĘŚCI ZŁOŻA W ZAKRESIE SKŁADNIKÓW GŁÓWNYCH

CHEMICAL ANALYSIS [% BY MASS] OF THE CLAYSTONES FROM DYŁĄGÓWKA, REPRESENTING THE UPPER (A), MIDDLE (B) AND LOWER (C) PARTS OF THE DEPOSIT

Próbka Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Strata prażenia LoI	Suma Total
A	58,08	15,45	7,02	0,65	0,90	1,66	0,09	0,37	2,57	0,09	11,02	97,91
B	66,71	12,21	4,82	0,52	0,86	2,05	0,10	0,28	2,11	0,09	10,67	100,40
C	58,26	12,64	4,11	0,71	5,02	1,29	0,01	0,46	0,67	0,04	16,68	99,88

skorupy w najniższej temperaturze (z zakresu temperatury pęcznienia) wiąże się ze zmniejszeniem wysokości próbki, która – pomimo ponownego pęcznienia – nie osiąga już wyjściowej wielkości. Dlatego też temperatury maksymalnego wzrostu objętości na ogół są równe pierwszym przegięciom na tych krzywych wzrostu objętości. Mały interwał spiekania pozostałych surowców (próbki D-F), wiąże się najprawdopodobniej z zawartością skalenia sodowego (albit), który topi się kongruentnie w temperaturze 1118°C (14). Duży w nich udział fazy ciekłej o małej lepkości powoduje pękanie skorupy w niższym zakresie temperatur prawdopodobnie w związku z dużą prężnością gazów, wydzielających się podczas ogrzewania. Gazy te powstają w wyniku redukcji żelaza do Fe(II) $Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + \frac{1}{2}O_2$ oraz przejścia produktów rozkładu minerałów ilastych w fazę mullitopodobną. Wraz ze wzrostem temperatury zachodzi jej przemiana w mullit. W składzie fazowym otrzymanych tworzyw ceramicznych, oprócz mullitu (stwierzonego rentgenograficznie); znaleziono również cristobalit, powstający kosztem produktów rozkładu minerałów grupy smektytu (18).

Na podstawie wykonanych oznaczeń zawartości smektytu metodą TETA Cu(II) (15) oraz analiz ziarnowych badanych próbek (rysunek 5) stwierdzono, że zawartość składników (głównie smektytu) w znacznym stopniu wpływa na zdolność surowca do termicznego pęcznienia. Głównym źródłem wydzielających się gazów w zakresie temperaturowym pęcznienia termicznego są minerały ilaste i hematyt; ten ostatni jest najczęściej rozproszony w wyjściowym surowcu w drobnodziarnistej formie. Duże znaczenie ma również opal i fazy zawierające potas, kosztem których powstaje faza ciekła o dużej lepkości. Dlatego też surowiec mineralny z Dylągówki (próbki A-C) zawierający znaczną ilość smektytu i opalu wykazuje najlepsze właściwości, ważne w produkcji kruszyw lekkich. Oprócz tego nie zawiera on – w przeciwieństwie do pozostałych surowców – w swym składzie mineralnym skalenia skupiających się w grubszych frakcjach ziarnowych. Zawartość tych minerałów znacznie zmniejsza interwał temperatury *I* (z uwagi na powstanie fazy ciekłej o małej lepkości), co jest niekorzystnym zjawiskiem.

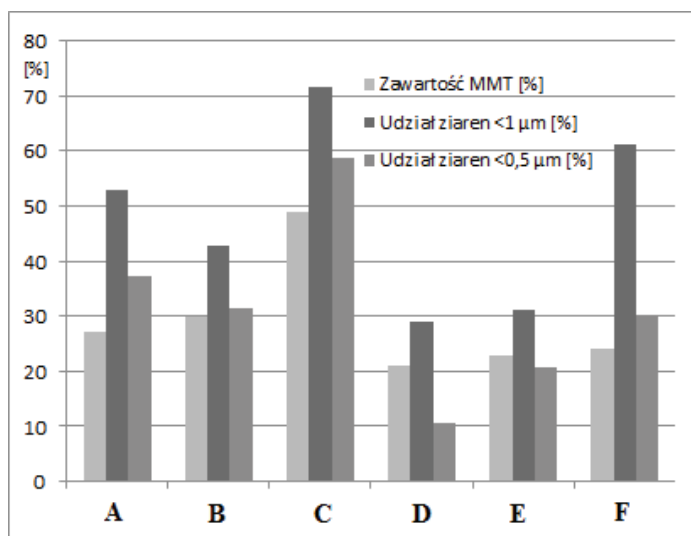
Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że surowce ilaste pochodzące ze złoża Dylągówka można uznać za perspektywiczne do produkcji kruszyw lekkich. Niemniej jednak będą one wymagały

the sample on heating after its softening and a further volume increase was returning back to the volume of the thermally untreated sample V_0 ;

- the temperature of the maximum expansion t_k , at which the sample size is the highest as well as the sample is simultaneously the highest;
- the temperature range of firing *I*; determined as the difference between the t_k and t_p temperatures of the sample.;
- the expansion coefficient *S* of the sample at the t_k temperature.

The high values of the firing temperature ranges (55-148°C) of the claystones from Dylągówka (samples A, B, C) indicate that they can be used to manufacture the keramsite, after an introducing expanding additives (13). These relatively wide temperature differences may be related to the significant opal contents of the three rock varieties as it is proved by elevated backgrounds of their X-ray patterns of these samples. As a result, a liquid phase of high viscosity may form probably from opal. It is possible due to relatively high content of K₂O in these clay varieties, because the alkalis make possible releasing significant amounts of silica into the melt at the extent of opal. The significant contents of potassium in samples A and B (Table 2) may result in higher temperature ranges of firing *I* of these samples in comparison with the sample C. Some investigations (17) indicate that introducing the cullet into the charge is a process that allows obtaining a melt of required viscosity and that using expanding additives makes possible to manufacture LECA keramsite of a good quality, even if clay raw materials did not reveal at all any expanding properties. It can suggest that producing lightweight aggregate from the varved clays in the „Gniew” plant (sample G) must require some technological procedures, being an “in-house” secret undisclosed by the plant owners. Despite a low expansion coefficient *S* (ca 1.15), the clay sample from this deposit undergoes thermal changes at the temperatures lower than those of other samples, which is an advantage for technological reasons.

The stepwise changes recorded on the curves of the volume increase (Fig. 4) can be explained as a result of cracking the vitreous coating on the tablets tested, accompanied by beginning of their



Rys. 5. Udział smektytu i zawartość ziaren mniejszych od 1 µm i od 0,5 µm w surowcach ilastych, pochodzących z górnej (symbol A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka oraz ze złóż Harasiuki (D), Wola Rzędzińska (E) i Łukowa (F)

Fig. 5. Smectite content and the contents of the particles <1 µm and <0.5 µm in the clay raw materials from the upper (A), middle (B) and lower (C) parts of the Dylągówka deposit and the Harasiuki (D), Wola Rzędzińska (E) and Łukowa deposits (F)

prób technologicznych w celu doboru dodatków poprawiających jakość tych surowców, określenia wybranych warunków procesu, a przede wszystkim korzystnej temperatury prażenia, czasu przetrzymania wsadu w piecu, a także wielkości granul poddawanych obróbce termicznej (8).

4. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie numerycznej metody analizy obrazu zaproponowanej przez autorów, znacznie ułatwia interpretację wyników badań wykonanych za pomocą mikroskopu wysokotemperaturowego. Na podstawie uzyskanych wykresów zmian objętości próbek w trakcie ogrzewania stwierdzono, że ilowce pochodzące z Dylągówki (reprezentowane przez próbki A-C) osiągają największy współczynnik pęcznienia S , większy – w każdym przypadku – od 1,5. Duży interwał temperatur prażenia t tych próbek uzasadnia podjęcie dalszych badań nad uzdatnieniem tych surowców pod kątem produkcji keramzytu. Na wartość współczynnika S największy wpływ ma w tych surowcach udział dużej ilości drobnoziarnistego smektytu, a także hematytu i opalu. Zawartość tych pierwszych, dwóch minerałów odpowiada za wydzielanie się gazów podczas obróbki termicznej w temperaturze przekraczającej 1000°C, co rozpoczyna proces pęcznienia. Z kolei opal (występujący szczególnie w próbkach o większej zawartości potasu) zwiększa lepkość powstałego stopu. W celu lepszego poznania właściwości surowców określających ich przydatność do produkcji keramzytu należy jednak przeprowadzić badania uzupełniające, począwszy od ustalenia korzystnej temperatury i czasu prażenia surowca ilastego w piecu, po wyznaczenie wybranych właściwości otrzymanego kruszywa lekkiego.

softening. In all cases, the cracking at the lowest temperature (within the range of firing temperatures) is associated with the lowering of sample heights that – despite recurrent expansion – did not reach again the maximum height. Therefore, the temperatures of the highest expansion are usually marked by the first inflections on the curves of the volume increase. The low firing temperature ranges of the remaining clays from south-eastern Poland (samples D-F) are probably associated with the presence of some amounts of sodium feldspar (albite) that congruently melts at a temperature of 1118°C (14). A significant content of the liquid phase with low viscosity, results in the cracking of the coating at lower temperature due to a high pressure of vapours evolved on heating. The gases are products of the reduction of iron to Fe(II) [$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$] and the transformation of the decomposition products of clay minerals into a mullite-like phase. At higher temperatures the latter phase recrystallizes into mullite. In the final phase composition of the fired mullite is accompanied (according to X-ray analyses) among others by cristobalite, a product of the decomposition of smectite (18).

On the basis of the determinations of smectite content using the TETA Cu(II) method (15) and the grain size analyses (Fig. 5), it has been established that this content of the finest components, represented mainly by smectite, considerably affects the thermal expansion capability of the clays. Clay minerals and hematite are main sources of the gases evolving in the process of thermal expansion, the latter mineral being finely dispersed in the clay. A significant role is played also by opal and alkali-bearing mineral phases, because the combination of these two components favours at high temperature the formation a highly viscous melt. Therefore, the clay from Dylągówka (samples A-C) containing significant amounts of smectite and opal have revealed the best parameters for the manufacturing of lightweight aggregate. In addition, the clays from Dylągówka, in contrast to the remaining raw material considered, do not contain feldspars as these minerals are concentrated in coarser fractions. The presence of feldspars significantly lowers the range of the firing temperatures t of the clay-based expanded aggregate, which as a deleterious property, because of the formation of a low-viscous liquid phase.

Despite promising properties of the clays from Dylągówka, the mineralogical investigations should be followed by technological tests aimed at the selecting additives that improve the quality of raw material and also at the determining some technical parameters, such as the temperature of firing, the effective time of the charge residence in a kiln, and the size of pellets exposed to thermal processing (8).

4. Final conclusions

To test the suitability of clays from south-eastern Poland for lightweight aggregates production the procedures of the digital image analysis introduced by the authors help interpret the investigations with application of hot stage microscopy as a continuous method of recording the firing process. The graphs of the changes

Literatura / References

1. K. Galos, P. Wyszomirski, Przetwórstwo termiczne surowców ilastych. [W:] Monografia *Surowce Mineralne Polski*. R. Ney (red.). Tom *Surowce skalne – Surowce ilaste*, s. 307-326, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2004.
2. T. Smakowski, R. Ney, K. Galos, *Kruszywa Mineralne*. [W:] Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2009, s. 483-510, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2011.
3. W. Panna, P. Wyszomirski, R. Myszką, Charakterystyka surowcowa kopaliny ilasto-krzemionkowej ze złoża Dylągówka-Zapady (polskie Karpaty fliszowe). *Gosp. Sur. Min.*, **30**, 2, 87-105 (2014).
4. W. Panna, G. Proszowicz, P. Wyszomirski, Ocena zawartości smektytu w niektórych surowcach ilastych na podstawie spektrofotometrycznych badań sorpcyjnych. *Chemik* **68**, 7, 612-619, (2014).
5. M. Kałwa, M. Bielecka, J. Stolecki, Badania wstępne w celu określenia przydatności do produkcji keramzytu próbek ilów z serii krakowieckiej. *Prz. Geol.*, **22**, 11, 259, 536-539 (1974).
6. M. Kita-Badak, Łupki fliszowe Karpat jako surowiec do produkcji lekkich kruszyw ceramicznych. *Biul. Inst. Geol.*, 336, VI, 189-240 (1982).
7. A. Ardakani, M. Yazdani, The relation between particle density and static moduli of lightweight expanded clay aggregates. *Appl. Clay Sci.*, 93-94, 28-34 (2014).
8. A. Ozguven, L. Gunduz, Examination of effective parameters for the production of expanded clay aggregate. *Cem. Concr. Comp.*, **34**, 781-787 (2012).
9. P. Wyszomirski, K. Galos, K. Wodnicka, Charakterystyka iltu zastoisowego ze złoża *Gniew* jako surowca do produkcji keramzytu. *Ceramika/Ceramics*, **91**, 1339-1346 (2005).
10. W. Kurdowski, *Chemia materiałów budowlanych*. Wyd. UWND AGH, Kraków 2000.
11. J. Latosińska, M. Żygadło, Modyfikacja cech kruszywa keramzytowego odpadowym dodatkiem surowcowym. *Ceramika/Ceramics*, **91**, 2, 1283-1290 (2005).
12. M. Bernhardt, H. Justnes, H. Tellesbø, K. Wiik, The effect of additives on the properties of lightweight aggregates produced from clay, *Cem. Concr. Comp.*, **53**, 233-238 (2014).
13. R. Wyrwicki, P. Wyszomirski, Właściwości ceramiczne kopaliny ilastych. [W:] *Metodyka badań kopaliny ilastych*, [red.] H. Kościółko, R. Wyrwicki, s. 100-133, Wyd. PIG, Warszawa-Wrocław 1996.
14. P. Wyszomirski, K. Galos, *Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego*. Wyd. UWND AGH, Kraków 2007.
15. L. Meier, G. Kahr, Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.*, **47**, 3, 386-388 (1999).
16. G. Kahr G, Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes von Bentoniten. *Jahrestagung der DTTG Greifswald*, 163-172 (1998).
17. L. S. Piore, I. L. Piore, Production of expanded-clay aggregate for lightweight concrete from non-selfbloating clays. *Cem. Concr. Comp.*, **26**, 639-643 (2004).
18. W. Bender, F. Händle, *Brick und tile making*. Bauverlag GmbH, Wiesbaden u Berlin 1982.

of the sample volumes on heating indicate that claystones from Dylągówka (samples A-C) have the highest, exceeding 1.5, expansion coefficients *S*. A wide firing temperature range *I* of these samples is confirming that further investigations on the modification of the Dylągówka claystones to manufacture the lightweight aggregate are justified. The favourable coefficient *S* is caused mainly by the high content of the fine-grained smectite, but also hematite and opal. The first two minerals are the source of gases evolved on heating above 1000°C, initiating the process of thermal expansion. In turn, opal co-occurring with alkali-bearing mineral phases is the source of the liquid phase of high viscosity. More detailed characterization of the clay stones as perspective raw materials for manufacture of lightweight aggregate needs further test for establishing optimum firing temperature, the residence time of the modified clay in the kiln as well as selected properties of the final product.