

Leposava Filipović-Petrović* Dušan Stanojević,
Mirjana Antonijević-Nikolić, Ljubica Mijić

Visoka medicinska i poslovno-tehnološka škola strukovnih
studija, Šabac, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:666.32.002.3-121(n):553.612

doi: 10.5937/ZasMat1801039F



Zastita Materijala 59 (1)
39 - 44 (2018)

Mineraloška, fizičko-hemijska i keramička svojstva gline Brezaci

IZVOD

Podrinjsko-kolubarski region sa aspekta nemetalnih mineralnih sirovina, odlikuje se, kako brojnošću mineralnih vrsta tako i kvalitetom mineralnih sirovina, kao retko koji rudonosni region u užoj Srbiji. Industrijski najznačajnija do sada otkrivena ležišta su nalazišta opekarskih i keramičkih glina u tamnavskom basenu.

U ovom radu izneti su neki rezultati mineraloških, fizičko-hemijskih i keramičkih ispitivanja gline Brezaci-Donje Crniljevo. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da glina Brezaci-Donje Crniljevo pripada grupi kaolinitno-ilitnih glina sa primesama kvarca, feldspata i liskuna. Saznanja iz ovog rada ukazuju da ispitivana glina poseduje značajan potencijal kao sirovinna komponenta za dobijanje brojnih keramičkih proizvoda.

Ključne reči: glina, glineni minerali, mineraloški sastav, keramička svojstva.

1. UVOD

Gline su jedan od najčešćih konstituenata zemljine površine [1]. Ovi materijali vode poreklo od široko rasprostranjenih sedimentnih stena, i uglavnom su sastavljene od minerala poput kaolinita, ilita, montmorionita, ali i drugih alumosilikata. Pored toga mogu sadržati i različite primese [2]. Primena i osobine gline u velikoj meri zavise od njihovog sastava i strukture [3]. Pokazano je da poseduju izuzetan poljoprivredni značaj jer plodnost zemljišta u velikoj meri zavisi od prisustva glina. Dodatno, sve je izraženija njihova primena u kozmetici, farmaciji i u medicini [1, 4]. Sa druge strane, ovi materijali decenijama unazad se uspešno koriste kao sirovine u mnogim industrijama, poput industrije građevinskog materijala, vatrostalne keramike, elektrotehničke keramike ali i u oblasti umetničke keramike [1]. Najčešće se koriste kao sirovina u keramičkoj industriji, u okviru koje se ističe primena gline za proizvodnju opeke i pločica [5]. Na svojstva glina, a samim tim i mogućnost njihove primene u nekoj od navedenih oblasti i ispunjenost određenih tehnoloških zahteva, utiču njene fizičko-hemijske i tehnološke karakteristike i stoga su one dosta proučavane. Osobine keramičkih proizvoda

nisu samo funkcija sastava polazne sirovine već zavise od niza operacija u toku proizvodnje, kao što su: oblikovanje, sušenje i temperatura pečenja.

U našoj zemlji postoje ležišta različitih vrsta glina koje svojim kvalitetom zadovoljavaju zahteve neophodne za proizvodnju opeka, crepa, pločica i sanitarija. Kvalitet ovih opekarskih sirovina u Srbiji značajno varira u zavisnosti od svojih hemijskih, mineraloških, granulometrijskih i keramičko-tehnoloških karakteristika [6-9]. Većina glina najčešće u osnovi sadrži minerale ilit i montmorionit, kao i različita jedinjenja gvožđa, dok su sa druge strane nalazišta glina na bazi minerala kaolinita retka u našoj zemlji. Iz ovih razloga situacija sa kvalitetnim belo (sivim) pečenim keramičkim glinama i nije tako zadovoljavajuća.

Među brojnim ležištima ovih sirovina svakako su ekonomski najznačajnija i u našoj zemlji najpoznatija ležišta keramičkih i opekarskih glina tamnavskog tercijarnog basena koja se pojavljuju na dubini 2-35 m [10].

Višegodišnjim geološkim istraživanjima otkriveno su i bilansne rezerve keramičkih i opekarskih glina na lokalitetima Jovanovića Brdo, Bele Vode, Zbegovi, Latkovac, Burovica, Damnjanovića Brdo, Kisela Voda, Brezaci i druge [10].

Sivo-bela glina sa ležišta Jovanovića Brdo je već iskorišćena, dok je deo sa tamnom glinom, koja sadrži lako sagorljivi organski ugljenik još u eksploataciji. Ovakve gline uglavnom nalaze prime-

*Autor za korespondenciju: L. Filipović Petrović

Email: leposavafp@gmail.com

Rad primljen: 12. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 21. 10. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

nu u fabrikama koje u proizvodnji koriste procese livenja [11].

Glina Bele Vode je još u eksploataciji i njena mineraloška i hemijsko-keramička svojstva kao i mogućnost primene dati su i u nekim radovima [10,12, 13].

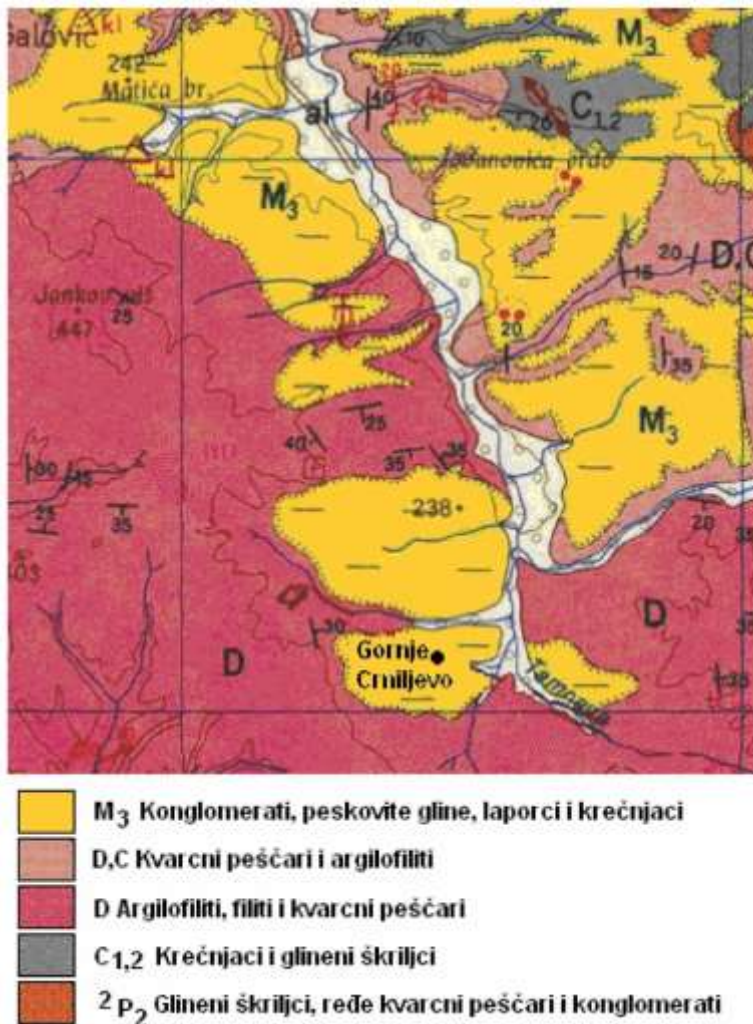
U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja mineraloških, fizičko-hemijskih i tehnoloških svojstava jedne od glina navedenog basena - gline Brezaci, koja još uvek nije u fazi eksploatacije ali je predmet interesovanja kao jedne od mineralnih

sirovina za komponovanje keramičkih masa u proizvodnji građevinske keramike.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Uzorkovanje

Nalazište gline Brezaci nalazi se na levoj obali reke Tamnave jugoistočno od sela Gornje Crniljevo na području opštine Koceljeva (udaljenosti oko 65 km od Šapca), slika 1. Sivo-bela glina nalazi se ispod tankog sloja humusa a iznad sloja opekarske gline na dubini od 2 do 35 m [10].



Slika 1. Geološka mapa tercijarnog basena Tamnava (Geološka karta Srbije 1:100.000, Vladimirci)

Figure 1. Geological map of the Tamnava Tertiary Basin (Geological Map of Serbia 1:100.000, Vladimirci)

2.2. Priprema uzorka

Ispitivani uzorci gline uzeti su sa ležišta Brezaci. Uzorci su sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase i potom samleveni u vibro-mlinu, a potom prosejani kako bi se obezbedila homogenost uzorka i njegova priprema za dalja fizičko-hemijska i keramičko-tehnološka ispitivanja. Za karakterizaciju korišćeni su uzorci frakcije od 0,1 mm.

2.3. Metode ispitivanja

Za ispitivanje ove keramičke sirovine, urađena je hemijska i granulometrijska analiza, rendgenska difrakcija praha (XRD) i diferencijalna termička analiza (DTA). Od keramičkih svojstava određena je plastičnost po Pfefferkonu, karakteristike sušenja i ponašanje pri pečenju.

Hemijska analiza polazne sirovine određena je sledećim postupcima: gubitak žarenjem određen je gravimetrijski po standardnoj ASTM D 2974-8 (1993) metodi, dok je sadržaj SiO₂ određen gravimetrijskom metodom predloženom od strane Shultza i saradnika (1972) [14]. Sadržaj Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO su nakon kiselinskog rastvaranja određeni spektrofotometrijski na Atomskom apsorpcionom spektrofotometru (AAS Analyst 300) AAS metodom, dok su TiO₂, Na₂O i K₂O određeni AES metodom primenom istog uređaja [15].

Granulometrijska analiza gline urađena je metodom sedimentacije (Metoda po Andrazenu) [16].

Rendgenska difrakciona analiza praha korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog CuK α rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02 \text{ }^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25 s, a u opsegu od 3 ° do $65 \text{ }^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

DTA analiza je obavljena primenom uređaja DTA SHIMADZU-50. Za analizu je korišćeno 10-15 mg svakog pojedinačnog uzorka, koji je zagrevan u temperaturenom opsegu od 20 do 1000 °C u atmosferi vazduha brzinom od 10 °C/min.

Plastičnost po Pfefferkonu određena je na Pfefferkonovom aparatu. Indeks plastičnosti određen je iz odnosa nedeformisane visine valjka (40 mm) i visine nakon deformacije.

Ponašanje ispitivane gline pri sušenju određeno je barelatografom po Bigou [17].

Ponašanje gline pri pečenju ispitano je na probnim telima pripremljenim od gline u kalupima dimenzija 100x50x9 mm. Probna tela oblikovana su ručnim utiskivanjem gline u metalni kalup. Pripremljeni uzorci sušeni su na sobnoj temperaturi 72 h a zatim u sušnici na 105°C u toku 4 h. Osušeni uzorci stavljeni su u laboratorijsku peć i pečeni na temperaturama 1000, 1100 i 1250 °C pri brzini zagrevanja 5 °C/min. Posle postizanja odgovarajuće temperature uzorci su zagrevani još 60 min na zadatim temperaturama. Keramička svojstva: ukupno skupljanje, upijanje vode i boje pečenog biskvita određena su na probnim telima posle pečenja. Određivanja su vršena na tri uzorka.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Fizičko-hemijska i mineraloška svojstva

Hemijski sastav ispitivanog uzorka gline i gline Bele vode predstavljen je u tabeli 1. Na osnovu

prikazanih rezultata se može uočiti da ispitivana glina ima visok sadržaj SiO₂, umeren Al₂O₃ i nizak sadržaj Fe, Ti, Ca, Mg, K i Na-oksida.

Rezultati hemijskog sastava pokazuju da je ispitivana glina slična prethodno karakterisanim i ispitivanim glinama sa lokaliteta Tamnava (Bele vode, Zbegovi i Latkovac), u kojima se sadržaj SiO₂ kreće u intervalu od 55 do 65 % i Al₂O₃ od 20 do 26 % [10, 12, 13].

Tabela 1. Hemijski sastav

Table 1. Chemical composition

Komponenta	Sadržaj (%)	
	Ispitivana glina	glina Bele vode [12]
Gubitak žarenja	5,90	5,83
SiO ₂	68,30	65,34
Al ₂ O ₃	19,10	20,85
Fe ₂ O ₃	1,68	1,70
TiO ₂	0,49	0,75
CaO	0,72	0,67
MgO	0,54	0,70
K ₂ O	2,07	2,70
Na ₂ O	0,19	0,13

Rezultati granulometrijske analize dobijeni metodom sedimentacije Andreasenovom pipetom, prikazani su u Tabeli 2. Granulometrijski sastav je značajan faktor od koga zavise mnoge tehnološke osobine nemetalnih mineralnih sirovina. Jedna od važnih osobina gline koja utiče na njen kvalitet jeste i plastičnost. Plastičnost gline najviše zavisi od udela frakcija manjih od 5 μm . Frakcije manje od 2 μm kod gline odgovaraju čistim glinenim mineralima, a krupnije čestice pripisuju se pesku, feldspatu, liskunu itd. [16].

Tabela 2. Granulometrijska analiza

Table 2. Granulometric analysis

Veličina čestica (μm)	Udeo čestica (%)
Ispod 1	32,11
1-2	4,29
2-3	9,82
3-6	7,56
6-11	8,32
11-20	9,11
20-36	17,86
36-63	9,07
Iznad 63	10,00

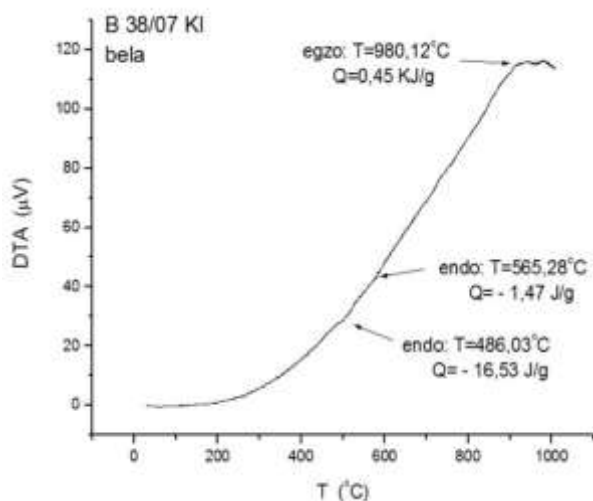
Granulometrijska analiza ispitivane sirovine ukazuje da je sadržaj glinenih minerala iznad 36%. Glineni minerali (kaolinit, ilit, montmorionit) učest-

vuju u visokotemperaturnim reakcijama pri pečenju glina, pri čemu nastaju nova jedinjenja i minerali među kojima je najpoželjniji mineral mulit, koji pečenom keramičkom materijalu daje mehaničku čvrstoću, otpornost na termičke udare i hemijsku postojanost [17].

Diferencijalna termijska metoda (DTA) najčešće se koristi u laboratorijskoj praksi za proučavanje visokotemperaturnih reakcija u mineralima keramičkih sirovina [17]. DTA kriva uzorka gline Brezaci data je na slici 2.

Na prikazanom DTA dijagramu, se mogu uočiti pikovi karakteristični za glinene minerale (486,03 i 565,28 °C). Efekti su uslovljeni gubitkom strukturne vode u obliku OH⁻ grupe - konstituciona voda (proces dehidroksilacije). Nije izražen efekat za slobodni kvarc. Čist kvarc pokazuje endotermni efekat na 573 °C (transformacija α-kvarca u β-kvarc). Mala pomeranja temperatura endotermnih pikova uslovljena su prisustvom drugih mineralnih vrsta u ispitivanom uzorku (liskun, ilit, feldspat).

Opaža se i egzotermni efekat na 980,12 °C, koji sugeriše nastanak nove faze tipa spinela, nastale razaranjem kristalne rešetke metakaolinita [17].



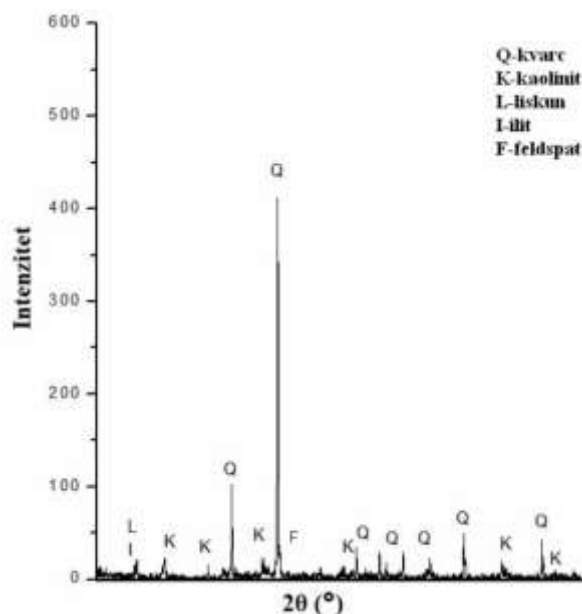
Slika 2. DTA kriva gline Brezaci

Figure 2. DTA curve of the Brezaci clay

Dodatno, mineraloški sastav gline „Brezaci“ određen je na osnovu rendgenske difrakcije praha date na slici 3. Na osnovu difraktograma vidi se da su u uzorku prisutni: kvarc, minerali glina (kaolinit, ilit), minerali liskuna, feldspati. Najzastupljeniji je mineral kvarc, dok su ostali minerali manje zastupljeni. Efekti za pojedine minerale (feldspat)

nisu jasno uočeni na snimljenom difraktogramu, usled preklapanja pikova drugih prisutnih mineralnih faza (najviše kvarca). Na osnovu hemijske analize može se pretpostaviti da je u uzorku značajnije prisutan K-feldspat u odnosu na plagioklase.

Na osnovu hemijskog i mineraloškog sastava vidi se da su glina Brezaci i glina Bele vode [12] vrlo slične i pripadaju grupi kaolinitno-ilitnih glina sa primesama kvarca, feldspata i liskuna.



Slika 3. Rendgenski difraktogram gline Brezaci

Figure 3. X-ray diffractogram of the Brezaci clay

3.2. Keramička svojstva

Plastičnost kao i ponašanje pri sušenju i pečenju su važna svojstva glinenih materijala koja određuju njihovu primenu.

Ponašanje ispitivane gline pri sušenju, na osnovu kog se utvrđuje i njena sklonost ka obrazovanju pukotina na proizvodima, određeno je barelatoigrafom po Bigou [6]. Sa dobijene krive očitane su vrednosti parametara sušenja. Skupljanje pri sušenju iznosi 4,50 %, sadržaj vode kod kritične tačke K_i je 9,20 %, a skupljanje 4,20 % i koeficijent osetljivosti na sušenje K_o je 0,8790. Na osnovu izračunatog parametra $K_o=0,8790$ koji je manji od 1 može se zaključiti se da je glina slabo osetljiva na proces sušenja, najverovatnije zahvaljujući velikom sadržaju kvarca [17]. Dobijeni rezultat pokazuje da ispitivana glina poseduje malu sklonost ka formiranju pukotina na finalnim proizvodima.

Indeks plastičnosti po Pfefferkonu [17, 18] ispitivane sirovine je 23,75 % što odgovara tipu srednje plastičnih glina.

Probna tela ispitivane sirovine pečena su na tri temperature 1000, 1100 i 1250 °C radi proučavanja keramičkih svojstava: ukupno skupljanje, upijanje

vode i boje pečenog biskvita po C.E.C. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4 i sumirani u tabeli 3.

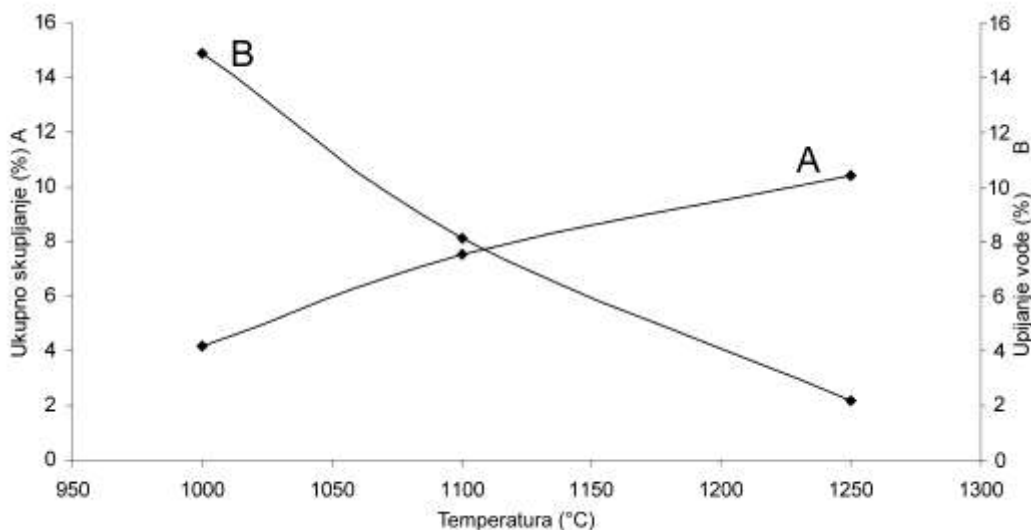
Tabela 3. Karakterizacija procesa pečenja

Table 3. Characterization of firing process

Temperatura (°C)	Boja paljenja CEC	Ukupno skupljanje%		Upijanje vode%	
		Brezaci	Bele vode [12]	Brezaci	Bele vode [12]
1000	D ₅ - krem žućkasta	4,20	8,39	14,87	9,69
1100	D ₅ - krem žućkasta	7,51	10,15	8,13	6,99
1250	A ₆ -siva	10,40	13,83	2,16	3,54

Boja paljenog biskvita kreće se od krem žućkaste na 1000 i 1100 °C do sive na 1250 °C što odgovara području sinterovanja i svrstava ovu glinu u veoma poželjnu sirovinu pri dobijanju keramičkih materijala koji prilikom pečenja daju svetao biskvit. Interval sinterovanja gline Brezaci je 75 °C budući

da je temperatura klinkerovanja 1155 °C, a temperatura sinterovanja je 1230 °C, što se očitava sa krive upijanje vode-temperatura. Širok interal sinterovanja takođe čini ovu glinu poželjnom za keramičke mase.



Slika 4. A Promena skupljanja u zavisnosti od temperature pečenja; B Promena upijanja vode u zavisnosti od temperature pečenja.

Figure 4. A Shrinkage change depending on the firing temperature; B Water absorption depending on the firing temperature

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih ispitivanja gline Brezaci (hemijska analiza, granulometrijska analiza, rendgenska difrakcija praha, termička analiza i keramičko-tehnološka ispitivanja) mišljenje je da se ova sirovina može primeniti za sve vrste poroznih, klinker i sinter proizvoda u kombinaciji sa drugim sirovinama.

Sumiranjem dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivana sirovina u mineraloškom pogledu predstavlja kaolinitno-ilitnu glinu povećane plastičnosti koja nije osetljiva na proces sušenja.

5. LITERATURA

- [1] G.M.Reeves, I.Sims, J.C.Cripps (2006) Clay material used in construction, The Geological Society, special publication n°21, London.
- [2] D.Tsozuéa, A.N.Nzeugang, J.R.Mache, S.Lowe, N.Fagel (2017) Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production, Journal of Building Engineering, 11,17-24.
- [3] V.G.Lee, T.H.Yeh (2008) Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, Material Science and Engineering, 485, 5-13.

- [4] S.Gamoudi, E.Srasra (2017) Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications, *Applied Clay Science*, 146, 162-166.
- [5] W.D.Callister Jr. (2003) *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [6] M.Arsenović, Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa i krajnjih osobina opekarskih proizvoda matematičkim modelovanjem karakterističnih parametara, doktorska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [7] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006) Some characteristics of mineralogical composition of clay Zorka, 20th ISSMP, Soko Banja, Serbia, p.150-156.
- [8] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006), Look back at characteristics of brick and ceramic clays of locality Donje Crniljevo, 1 SRTOR, Soko Banja, Serbia.
- [9] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006), Ispitivanje mineraloških promena opekarsko-keramičkih glina lokalitet Kanjiža u zavisnosti od temperature pečenja, *Rud. geolog. i metal.*, 57, 11-17.
- [10] S.Radosavljević, J.Stojanović, A.Radosavljević-Mihajlović, N.Vuković, S.Matijašević, M.Stojanović, V.Kašić, (2014) Ceramic clays from the western part of the Tamnava Tertiary Basin, Serbia: deposits and clay types, *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 75, 75-83.
- [11] L.Filipović-Petrović, M.Miladinović, V.Vujić, S.Despotović (2008) Chemical-mineralogical and ceramic characteristics dark clay "Jovanovića Brdo", 21st International Symposium on Mineral Processing, Bor, Srbija, knjiga radova, p.96-100.
- [12] L.Filipović-Petrović, S.Erić-Antonić, S.Despotović, V.Vujić (2007) Physical-chemical and ceramic-technological properties of some clays of Podrinje-Kolubara region, 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Srbija, knjiga radova, p.402-408.
- [13] S.Erić-Antonić, L.Filipović-Petrović, V.Vujić, D. Kovačević (2006) Prednosti korišćenja modifikovane gline Bele Vode kao donora biljnih mikrohraniva, Prirodne mineralne sirovine i mogućnost njihove upotrebe u poljoprivrednoj proizvodnji i prehrambenoj industriji. Monografija, Beograd, Srbija: Savez poljoprivrednih inženjera i tehničara Srbije, p.99-202.
- [14] J.I.Shultz, R.K.Bell, T.C.Rains, O.Menis, *Methods of Analysis of NBS Clay Standards*, Nat. Bur. Stand., Spec. Publ. 260-37, Washington, D.C., US, 1972, pp. 3-4.
- [15] Z.Y.Hseu (2004) Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods, *Bioresource Technology*, 95, 53-59.
- [16] Lj.Kostić-Gvozdrenović, M.Todorović, R.Petrović (2000) *Praktikum iz tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [17] M.Tecilazić-Stevanović (1990) *Osnovi tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [18] A.Terzić, D.Izvonar, Lj.Pavlović (2007) Ispitivanje nemetalnih komponenti za primenu u konstrukcionim materijalima, Monografija, Beograd, Srbija: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, p.1-197.

ABSTRACT

MINERALOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND CERAMIC PROPERTIES OF BREZACI CLAY

The Podrinje-Kolubara region, from the point of non-metallic mineral raw materials, is characterized not only by numerous mineral types, but the quality of mineral resources as well as, being one of few mineral regions in that part of Serbia. Deposits of clay and ceramic clay in the Tamnava basin have been industrially the most important deposits up to now.

This paper presents some results of mineralogical, physico-chemical and ceramic-technological analyses of ceramic clay Brezaci-Donje Crniljevo. Based on the obtained experimental results, it can be concluded that clay Brezaci-Donje Crniljevo belongs to the kaolinite-illite clay with traces of quartz, feldspar and mica. The findings from this study indicate that the examined clay has significant potential as a material raw component for numerous ceramic products.

Keywords: *clay, clay minerals, mineralogical composition, ceramic properties.*

Scientific paper

Paper received: 12.09.2017.

Paper accepted: 21.10.2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal