

INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VULĂ”
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ
TIMIȘOARA

TEZA DE DOCTORAT

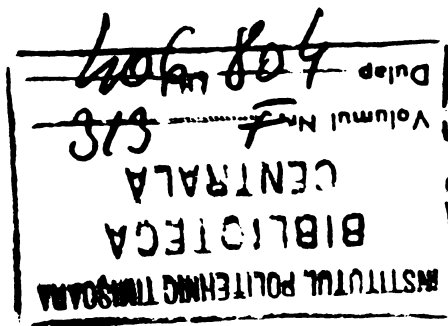
STUDIUL VALORIFICĂRII CERAMICE A SISTURILOR BITUMINOASE
DIN COCURENȚA ANINA

ING. TIBERIU SERAFIM

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

PROF. DR. ING. DUMITRU BECHERESCU

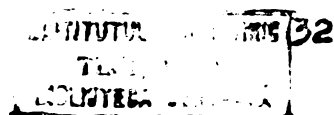
BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA „POLITEHNICĂ”
TIMIȘOARA



- TIMIȘOARA 1980 -

C U P R I N S

		<u>pagina</u>
I.	Introducere	1
I. 1.	Sisturi bituminoase	2
I. 1. 1.	Sisturi bituminoase de Anina	4
I. 1. 2.	Geologia zăcămintului	5
I. 1. 3.	Caracterul rocilor din cuprinsul zăcă- mintului de sisturi bituminoase	5
I. 1. 4.	Caracteristicile calitative ale sistu- rilor bituminoase	7
I. 1. 5.	Possibilitățile de valorificare a sis- turilor bituminoase	8
I. 2.	Argila de Botesti	8
I. 3.	Refractare ușoară	10
I. 3. 1.	Metode de obținere a produselor refrac- tare ușoară	11
I. 3. 2.	Metoda spumării	11
I. 3. 3.	Metoda chimică	12
I. 3. 4.	Metode adausurilor de ordine	12
I. 3. 5.	Proprietățile produselor refractare ușoară	16
I. 3. 6.	Clasificarea refractarelor ușoară	23
I. 3. 7.	Domenii de utilizare a refractarelor ușoară	24
II.	Studii experimentale asupra argilei de Botesti și sisturilor bituminoase de Anina	28
II. 1.	Argila de Botesti	28
II. 1. 1.	Compoziția chimică	28
II. 1. 2.	Proprietățile fizico-ceramice	28
II. 1. 3.	Compoziția mineralogică	30
II. 2.	Sist carbonos de Anina	32
II. 2. 1.	Analiza chimică	32



			<u>Pagina</u>	
II.	2.	2.	Proprietățile fizico-ceramice	34
II.	2.	3.	Comportarea la ardere a șistului	34
II.	2.	4.	Rezultate și discuții	35
II.	2.	5.	Concluzii	41
III.			Studii și încercări asupra maselor refractare obținute din șist de Anina și argilă de Botcești	43
III.	1.		Comportarea la fasonare	43
III.	1.	1.	Porozitatea	44
III.	2.		Comportarea la ardere a maselor experimentale	48
III.	2.	1.	Arderea componentelor combustibile din șistul de Anina	48
III.	2.	2.	Comportarea la ardere a maselor	50
III.	2.	3.	Rezistențele mecanice ale maselor	56
III.	3.		Concluzii	57
IV.			Obținerea refractarelor ușoare din șist de Anina și argilă de Botcești în condiții industriale	59
IV.	1.		Tehnologia de fabricație	58
IV.	2.		Utilizarea puterii calorifice a șistului de Anina în elaborarea produselor refractare	61
IV.	3.		Comportarea la ardere a produselor (Comportarea chimică și proprietățile produsului)	61 (62)
IV.	4.		Analiza mineralogică a produsului	62
V.			Testarea refractarelor obținute în condiții de exploatare	64
VI.			Concluzii generale	69
VII.			Bibliografie	72-81

I. INTRODUCERE

Dezvoltarea inepetuoasă a economiei mondiale, determină implicit o creștere a consumului de energie. Acest proces obiectiv, a stres după sine o diminuare rapidă a surselor primare clasice de energie, în primul rând a țițeiului; obligând astfel la o economisire drastică a rezervelor, reducerea consumului și căutarea unor rezerve alternative.

Fără îndoială o sursă primară cu perspective de utilizare din ce în ce mai largă în viitor este reprezentată de șisturile și nisipurile bituminoase.

Șisturile bituminoase reprezintă un combustibil fosil cu o compoziție chimică și putere calorică foarte variabilă de la zăcământ la zăcământ. Utilizarea șisturilor bituminoase, dintre cele mai bogate în industria combustibililor este îngreunată de necesitatea manevrării (concasare, distilare sau transportare) a unor uriașe cantități de rocă, conținutul în substanțe organice fiind de regulă sub 40%.

Valorificarea șisturilor bituminoase se axează în principal pe următoarele direcții:

- Acoperirea drumurilor, a străzilor și trotuarelor.
- Semicocsificarea șisturilor când se obțin la o tonă de șist 68 m^3 gaze combustibile respectiv 34,4% gudron și 55,8% semi-cocs având circa 10% carbon /1/. Se apreciază că prețul uleiului de șist se va încadra în limitele a 17-25 dolari/baril devenind astfel competitiv cu a țițeiului.
- Utilizarea șisturilor drept combustibil în termocentrale și prelucrarea chimică a cenușii rezultate la ardere în vederea extragerii componentelor valoroase.

Încadrându-se în aceste preocupări lucrarea de față urmărește să aducă unele precizări privind utilizarea drept combustibil a șisturilor bituminoase indigene și să cerceteze posibilitatea de valorificare directă a acestora ca materie primă pentru obținerea unor refractare ușoare.

Această utilizare, care valorifică puterea calorică a șistului prezintă, cu condiția obținerii unor rezultate corespunzătoare marele avantaj de a nu duce la acumularea unor rezidii ale procesului de ardere (cenuși, zgure) - a căror valorificare respectiv de oxitare poate să ducă la dificultăți tehnico-economice însemnate.

I. 1. SISTURI BITUMINOASE

Sub denumirea generică de sist bituminos se înțeleg diferite roci bituminos-sistose și roci lipsite de orice sistozitate. Aceste roci au în ansamblul lor o origină sapropelică și pot fi considerate ca sapropelite fosile.

Compoziția lor chimică și petrografică arată că sînt roci cu bază anorganică argilică, argilo-silică, marnică și calcaroasă avînd un conținut de bitum variabil, preponderent sau redus.

Bitumul este un amestec de polibitumine cu compuși sulfurați și acetati, dintre care doar o parte sînt solubile în solvenții hidrocarburilor.

Această compoziție deschide posibilitatea unui număr nelimitat de varietăți din care se desprind cîteva tipuri principale importante prin dezvoltarea lor mare în sedimentarul scoarței pămîntului sau prin utilizarea lor mare în industria chimică.

La cele amintite se asociază gel de sulf, și sulfură de fier, fierăși, compuși ai vanadiului, cuprului, molibdenului și a altor metale, unele rare.

Metalele sînt reținute de către organismele care au servit ca materie primă de bituminizare. Imbușgățirea se distorește precipitării prin H_2S , proces biogen de sapropelizare, sau unei defloculări din soluție.

Rocile bituminos formază complexe puternice din roci sedimentare depășind uneori o mie de metri, în care apar varietăți mai bogate sau mai sărace în bitum, deosebite și prin natura părții lor anorganice.

Ele constituie rocile residuale din formațiunile de petrol vechi precum și intercalațiile așa de frecvente, argiloase-grenorose, în stratele de cărbuni ale unei formațiuni carbonifere și în special de hullă, în scoperitul și în petrolul ei. Sisturi bituminos propriu-zise sînt în genere deposite de geluri argiloase și argile-silicioase sau marn-argiloase cu arene fine de cuarț și de silicați, teste de foraminifere, etc., foarte sistose, fără ca elementele filitice, relativ puține, să impună aceasta. Depositul este de la început fin stratificat, bitumul fiind dezvoltat mai mult stratiform, ca bande subțiri pure.

După toate aparențele, textura sistosă datorită stratificației se dezvoltă succesiv cu încetarea procesului diagenetic și slăbirea rolului de coloid protector al bitumului, încît în depozitele bituminos nesistose la început, se accentuează succesiv

textura șistooasă pînă ce roca se transformă într-o masă mai mult sau mai puțin pronunțată de plăci subțiri și foioase. Acest proces pur diagenetic pare a fi accelerat cînd rocile încă neșistooase sînt așezate în zone de oxidare sau sînt supuse unor presiuni orogenetice. În zone de oxidare suprafețele de separație se acoperă cu eflorescențe caracteristice gălbui de alune bazice și alți sulfați bazici, amestecați cu oxizi de fier ce le dau culoarea galbenă și cu cristale aciculare și rozete de gips, etc.

În genere, ocurențele de șisturi bituminoase mai sînt caracterizate atît prin prezența de bitumine libere, viscoase, asfaltice, ce transpiră sau se scurg pe șistozitatea sau diaclazele rocilor, ca un produs în mersul evolutiv al procesului de bituminizare, cît și prin emanații de CH_4 .

Între tipurile variate de șisturi bituminoase, cele mai frecvente sînt disodilele care se prezintă ca șisturi foioase argilo-silicioase, uneori subțiri ca hîrtia, elastice, foarte răspîndite ca șisturi cu pești. O mare parte din aceste șisturi sînt distonite bituminoase, formînd uneori serii de strate puternice, așa zise șisturi menilitice. O dezvoltare mare în unele sisteme geologice o au calcarele marnose bituminoase în plăci.

Rocile bituminoase sînt foarte răspîndite în seria depozitelor pelito-argiloase, silicioase și calcareose de toate vîrstele geologice. O estimare sumară ne permite a considera cam 25%, poate și mai mult, din sedimentele acestora așa de bogate în bitum încît ele au dreptul să revindică numele de roci bituminoase. Bituminele pot fi considerate printre mineralele cele mai răspîndite în sedimentele scoarței pămîntului.

Privind ocurența bituminelor în ansamblul lor, se desprind noțiunile de facies de bitum și de facies de petrol valabile pentru tot sedimentarul scoarței.

Observațiile demonstrează că nu există sediment argilos sau calcaros care n-ar fi conținut primordial măcar urme de bitumine și deci substanțe organice incluse.

Deci în sediment cantitatea de bitum este suficient de mare încît se pune în evidență prin abundența ei față de elementele minerale anorganice și imprimă deci rocilor un caracter particular de conținut organic, se vorbește de facies bituminos.

Șisturile bituminoase constituie masa cea mare și dezvoltată a faciesului bituminos în toate perioadele geologice. Acest facies de șist bituminos în ocurența sa primară se prezintă : ca slabe intercalațiuni de roci bituminifere în sedimente de cea mai

diferită natură petrografică: apoi asociat, dar subordonat, cu lignite, cărbuni brunii și huiă, secretind în genere prin transudație bitumine grele; dar ele formează mai ales complexe de roci principal argiloase, puternice de sute și chiar de mii de metri.

Stratele cu asphalt prezintă un caz special al faciesului de bitum. Ele sînt mai întotdeauna zacăminte de petrol primare sau secundare degazeificate, al căror petrol este rezinificat prin contactul cu atmosfera și apele dulci de infiltrație.

Sisturile bituminoase propriu-zise, din țara noastră se concentrează în depozitele liasice ale regiunii petrografice Banat. În cadrul depozitelor liasice s-au separat două orizonturi: unul cărbunos și altul bituminos.

Orizontul cărbunos este reprezentat printr-o alternanță de conglomerate mărunte silicioase, gresii argiloase, șisturi cărbunoase, argile refractare și strate lentiliforme de cărbuni. Acest orizont la Anina, Doman, Cozla-Bigăr și Rudăria conține resturile unei bogate flore.

Orizontul bituminos este suprapus celui cărbunos fiind o trecere gradată de la orizontul cărbunos la șisturi bituminoase, care spre partea superioară devin din ce în ce mai fine și foioase, de culoare neagră.

I. 1.1. SISTURILE BITUMINOASE DE ANINA

Zăcămintul de șisturi bituminoase este situat în cuprinsul bazinului carbonifer Anina - județul Caraș-Severin -, în partea de vest a munților Banatului. Aici pe lângă huiă, argilă refractară, se găsesc și depozite de șisturi bituminoase cu intercalații de siderită.

Importanța zăcămintului și domeniul de folosire cunoscut din literatura tehnică încă din secolul trecut se referă la folosirea lui pentru obținerea de energie prin ardere precum și la extragerea uleiurilor minerale.

Substanța cărbunoasă este reprezentată prin fragmente mărunte de vitrit. Structura rocii este pelitică iar textura masivă.

Lucrările pentru cercetarea șisturilor bituminoase în această zonă au început în anul 1963 de către Ministerul Minelor, Petrolului și Geologiei.

Ca urmare a acestor lucrări, Comisia Republicană de Rezerve Geologice, a confirmat pentru data de 1 ianuarie 1971 rezervele de șisturi bituminoase cele Anina la 183 milioane tone rezerve C₂ șisturi bituminoase cu o putere calorică inferioară de

1200 Kcal/kg la 75% cenușe.

I. 1. 2. GEOLOGIA ZĂCĂMINTULUI

Zăcămintul de șisturi bituminoase are formă de anticlinal cu direcția NNE-SV cu o cădere de cca. 50° către vest și est pe cele două flancuri ale anticlinalului.

Secționând zăcămintul pe direcția VNV-SEE apar următoarele formațiuni, începând de la scoperiș către culcuș:

- în scoperiș - marnă grezoasă
- în culcuș - gresii micacee cu intercalații de carbune și argilă refractară

- zăcămintul în porțiunea către suprafață este acoperit.

- Grosimea zăcămintului este variabilă (25-90 m). Variația aspectului șisturilor din limita scoperiș-culcuș se poate urmări mai clar în partea nordică unde zăcămintul are grosime mai mare. Șisturile prezintă variații foarte mari în ceea ce privește aspectul și calitatea lor, (puterea calorifică) pe porțiuni foarte mici.

Complexul șisturilor bituminoase are în general următoarea alcătuire litologică:

- șist bituminos negricios cafeniu, ondulat cu spărtură concoidală lucioasă,
- șist bituminos-cărbunos,
- șist grezos cenușiu închis, sub formă de plăci, pe alocuri impregnat cu substanță bituminoasă,
- șist grezos sub formă de plăci de culoare cenușie închisă, pe alocuri cărbunos.

În ceea ce privește zona de alterare a șisturilor s-a remarcat că este de 2-3 m.

I. 1. 3. CARACTERUL ROCILOR DIN CUPRINSUL ZĂCĂMINTULUI DE ȘISTURI BITUMINOASE

În urma analizelor efectuate de către I.C.E.M.I.N. București și Întreprinderea Minieră Anina, au fost determinate următoarele tipuri de roci: șisturi bituminoase-cărbunoase, siderite, gresii și andezit pefir.

În scoperiș s-au găsit garni care microscopic au culoare cenușie verzuie, ușor brună, stratificată bine cimentată cu spărtură colțuroasă; fac efervescentă cu HCl.

Compoziția microscopică

- carbonați 45-50%
- minerale argiloase 45-51%
- cuarț 1%
- minerale micaee 1- 2%
- minerale opace 1- 3%
- substanțe bituminoase și carbunoase sub 1%.

Analizată la microscop roca este constituită dintr-o asociație intimă de minerale argiloase și carbonați care formează fondul rocii.

Carbonații sînt reprezentați prin calcit ce apar în granule rotunjite, a căror dimensiuni variază între 0,01-0,03 mm și mai puțin apar în cuiburi. Pe lângă aceste minerale care predomină, mai apar:

- granule de cuarț ușor rotunjite răspîndite neuniform în rocă, care uneori sînt mai abundente, imprimînd rocii un caracter fin grezos;
- sericitul infilnit sub formă de paște, răspîndite neomogen printre componenții rocii;
- minerale opace (reprezentate prin pirită) apar sub formă de granule sferice reunite în cuiburi sau izolat răspîndite în toată masa, fiind mai frecvente în porțiunile mai argiloase;
- substanța carbunoasă (bituminoasă) apare sporadic, stît în pulberi care imprimă rocii o nuanță brună, cît și ca fragmente de dimensiuni reduse de vitrit.

Structura rocii este politică.

Texture slab orientată.

În zăcămint, în apropierea scoperișului, roca are uneori un caracter mărnos apoi devine mai bituminoasă.

- Sistul bituminos-carbunos, se prezintă microscopic ca o rocă de culoare neagră-cafenie și mai rar galbuie, cu spatură colțuroasă sau concoidală, cu oglinzi de fricțiune.

Uneori această rocă este mai carbunoasă, alteori sideritică mai grezoasă.

Compoziția microscopică

Intrucît majoritatea mineralelor componente ale acestor roci sînt foarte intim asociate cît și finețea granulelor, nu permit o separare procentuală pe tipuri de minerale.

De aceea se va descrie în ansamblu modul de prezentare la microscop.

Masa fundamentală a rocii este constituită în cea mai mare parte dintr-un amestec de substanță bituminoasă-carbunoasă cu

minerale argiloase, printre care apar cuiburi de carbonați de fier, grenule aleuritice de cuarț și sferulite de clorite ferifere.

Sferulite de clorite are culoare brună, sînt birefringente în nuanțe de brun-oliv. Carbonatul de fier are o raspîndire neuniformă, dimensiuni reduse și atunci cînd apare într-o proporție mai ridicată face trecerea la șistul bituminos-sideritic.

Substanța carbonosă este reprezentată prin fragmente vitrice.

Structura : pelitică

Textura : masivă-neorientată.

I. 1. 4. CARACTERISTICILE CALITATIVE AL ȘISTURILOR BITUMINOASE

Între anii 1965-1967 I.C.E.M.I.N. a efectuat studiul cantitativ asupra șisturilor bituminoase de la Anina și a cenușilor acestor șisturi.

Rezultatele sînt următoarele:

Umiditatea totală = 3% (variază între 0,5 și 12,58%)

Cenușa la anhidru = 75% (variază între 11,90 și 89,90%)

Puterea calorifică inferioară = 1200 Kcal/kg (variază între 310 și 6980 Kcal/kg).

Cenușile au fost examinate pentru determinarea elementelor macro, a elementelor micro și a caracteristicilor de topire.

Compoziția chimică a cenușei:

SiO_2	= 46,85 - 57,95%	Na_2O	= 0,24 - 0,31%
Al_2O_3	= 22,43 - 33,70%	K_2O	= 1,81 - 2,17%
Fe_2O_3	= 7,15 - 13,90%	V	= 100 - 500 g/t
CaO	= 0,35 - 5,50%	Co	= 10 - 50 g/t
MgO	= 0,29 - 1,25%	Pi	= 10 - 100 g/t
SO_2	= 1,11 - 3,16%	Ca	= 10 - 50 g/t
P_2O_5	= 0,07 %	Zn	= 10 - 50 g/t
Tl_2O	= 1,10 - 1,50%	B	= 500 - 1000 g/t

Din punct de vedere a celor zece elemente macro determinate reiese o predominare evidentă a conținutului de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (componente acide) iar componentele bazice ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$) apar în proporție foarte scăzută, ceea ce ex lica și temperatura de topire care este întodeauna mai mare de 1500°C.

elementele rare și disperse prin conținutul din cenuși nu oferă posibilități de valorificare.

Se observă lipsa totală a următoarelor elemente care interesează mai mult: Ge, Au, Ag și prezența în cantități reduse a vanadiului (V) galiul (Ga) și cobaltului (Co). Se menționează că cenușa pentru determinarea elementelor micro, s-a făcut la 450°C pentru a împiedica îndepărtarea masei organice de care este legat chimic elementul germaniu (Ge).

I. 1. 5. CONCLUZII, POSIBILITĂȚILE DE VALORIFICARE A GISTURILOR BITUMINOASE

Zăcămintele de gisturi bituminoase, ca urmare a conținutului lor în materii organice cât și constituenți anorganici, reprezintă prin volumul mare în care se găsesc, o bogăție importantă.

Natura lor complexă permite abordarea unor căi variate pentru valorificarea lor.

Principalele căi cunoscute până în prezent pentru valorificarea complexă a gisturilor bituminoase, după extragerea lor din zăcămint sunt:

- utilizarea lor drept combustibil la cazanele centralelor termoelectrice;
- extragerea părții organice sub formă de ulei și gaze.

În cazul acestor posibilități, gistul poate fi utilizat direct așa cum rezultă din exploatarea minieră sau poate fi supus în prealabil unei preparari mecanice, cu scopul separării cât mai avansate a sterilului.

Rezidiul obținut pe ambele căi stă la orderea în cazanele centralelor (cenușa) cât și după extragerea uleiului, poate fi prelucrat pentru obținerea unor elemente minerale valoroase ca alumina, fierul, etc., și pentru obținerea unor materiale de construcții cum ar fi: cimentul, elemente din betoane celulare autoclevisate cărămizi, etc.

Compoziția medie și plasticitatea mică cunoscută a gisturilor duce la concluzia că numai această materie primă în limitele unei temperaturi de ardere economice, nu va permite obținerea unor produse refractare ușoare cu rezistențe mecanice corespunzătoare.

Pentru realizarea obiectivului cercetării se impune găsirea unui liant cu plasticitate ridicată pentru a permite fasonarea în condiții bune și care în același timp să fie refractar și cu un grad de vitrificare suficient în domeniul unor temperaturi mai scumute de ardere.

Din acest punct de vedere utilizarea argilei de Botești, materie primă locală și încă insuficient exploatată față de rezervele existente, poate reprezenta o soluție avantajoasă.

I. 2. ARGILA DE BOTEȘTI

I. 2. 1. ZĂCĂMÎNTUL DE ARGILA BOTEȘTI a fost deschis în anul 1959 pe teritoriul comunei Bîrna, satul Botești, Județul Timiș, argila servind ca materie primă industriei locale pentru fabricarea cahnelor de tercotă.

În extindere, zăcămîntul a fost cercetat și studiat de către Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Materiale de Construcții București, confirmându-se pentru data de 1.1.1975 în perimetrul întreprinderii întreprinderea Timișoara următoarele rezerve:

Rezerve geologice - mii tone

Categoria B = 21,2

Categoria C₁ = 164,1

B + C₁ = 185,3

Litologia zăcămîntul are următoarea succesiune :

- în bază pesteolisturi cristaline, urmează pietrișuri și nisipuri grosiere, care la partea superioară au o granulație mai fină;

- peste nisipuri, urmează un strat de argilă galbenă;

- argila galbenă suportă la rândul său stratul de argilă vinată-cenușie de vîrstă pontiană cu o grosime cuprinsă între 5-7 m.

- peste aceste urmează coperta, constituită din argilă galbenă cu o grosime de 5-6 m.

Au fost studiate argilele cenușii-vinete, care prezintă un aspect unsuros și care au un indice mai ridicat de refractaritate 158-171.

I. 2. 2. Unele cercetări și studii efectuate anterior asupra argilei de Botești /2.3/ au avut ca scop posibilitatea valorificării acestor argile în industria ceramicii fine pentru construcții.

După cum reiese din datele analizelor și încercărilor efectuate, argila refractară de Botești are următoarele caracteristici:

- Compoziția chimică arătată în tabelul 1.

TABELUL 1.

FeO%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%
10,66-13,32	45,93-52,50	29,03-36,00	3,33-3,49	0,41-0,67
CaO%	MgO%	K ₂ O%	Na ₂ O%	
0,76-1,05	1,90-2,28	2,29-2,61	0,40-0,69	

- Refractoritatea : 1610 - 1710°C

- Plasticitatea după Pfefferkorn : 31,0 - 35,5

- Studiul microscopic pune în evidență fragmente de feldspat în parte alterat, granule de cuarț, incluziuni rare de limonit, hematit, muscovit, înglobate într-o masă caolinoasă cu aspect pământos.

Examinându-se comportarea la ardere a argilei de Botăști funcție de compoziția chimică, mineralogică și granulometrică s-a constatat următoarele:

- Argila are un conținut ridicat de SiO_2 și Al_2O_3 care variază în limite destul de largi, prezența impurităților (Fe_2O_3) în cantitate relativ mare.

O compoziție granulometrică cu fracțiune fină sub 2 mm. ridicată în care predomină mineralul argilos caolinitul, ilitul și montmorilonitul, posedă refractoritate ridicată și rezistență mărită la deformare sub sarcină proprie în timpul arderei.

- Prin reacția oxizilor principali ai argilei (SiO_2 și Al_2O_3) se formează compuși de tip spinelic sau faalitic. Deupra Al_2O_3 oxizii de fier acționează dând compuși de tip spinelic /4.5/.

- Reacționează între ele, dând topituri de joasă temperatură, care provoacă o sudare a particulelor argiloase între ele ceea ce duce la vitrificarea probei prin reducerea porozității.

- Funcție de comportarea la ardere, s-au stabilit condiții de folosire a argilei de Botăști în industria ceramicii fine de construcții.

1. 3. REFRACTARE UȘOARE

O consecință directă a ritmului înalt al dezvoltării industriei din țara noastră și apariția de noi tehnologii cu regimuri termice intensificate este, un necesar tot mai mare de produse refractare cu caracteristici fizico-mecanice și chimice superioare. Creșterea continuă a cerințelor determină în mod firesc o preocupare constantă, pentru căile de reducere a consumurilor specifice de refractare. În această direcție industriei de produse refractare îi revine sarcina să găsească tehnologiile necesare obținerii unor produse cu calitate superioare celor folosite în prezent, care să asigure o durată optimă de funcționare a agregatelor în condiții de rentabilitate.

Printre preocupările de mare actualitate ale industriei refractarelor, preocupări amplificate de necesitatea absolută a economisirii energiei și combustibililor, este realizarea unor refractare silico-aluminoase ușoare. Refractarele ușoare care se folosesc la temperaturi variind între 700° și 1200°C (pentru temperaturi mai mari

este necesară o cantitate mai mare de Al_2O_3 în compoziție) și se caracterizează printr-o greutate specifică aparentă de 0,5-1,4 g/cm³ și o porozitate cuprinsă între 30-70%.

Analizând bilanțurile termice la diverse tipuri de cuptoare se constată că o mare parte din căldură introdusă se pierde prin acumulare în zidurile cuptorului și prin radiație. Aceste pierderi variază de la 20% la 40% în funcție de tipul agregatului termic folosit.

Refractarele ușoare posedând o densitate aparentă mică (sub 1,4 g/cm³), o termoconductibilitate redusă și fiind caracterizate prin porozitate peste 30%, permit satisfacerea unor cerințe legate de o izolare mai bună decât refractarele obținute, reușind în mare parte să se reducă pierderile de căldură ce au loc în cuptoare.

Marea diversitate a refractarelor ușoare, folosirea unui anumit tip pentru căptușirea agregatelor termice este justificată de faptul că alegerea se realizează în funcție de construcția și destinația agregatului termic, de compoziția chimică și mineralogică, de proprietățile ceramice și fizice, precum și de siguranța și durabilitatea lor în condiții cerute de exploatare. În mod curent refractarele ușoare se clasifică în funcție de greutatea specifică aparentă, porozitate și temperatură de utilizare.

1. 3. 1. METODELE DE OBTINERE A PRODUSELOR REFRACTARE UȘOARE

Pentru obținerea refractarelor ușoare s-au elaborat numeroase metode. Alegerea uneia sau alteia dintre acestea este condiționată atât de disponibilitățile de materii prime cât mai ales de proprietățile produsului finit.

1. 3. 2. METODA SPUMĂRII

Conform acestei metode se pleacă de la o barbotină de șamotă în care se adaugă agenți spumănți.

Agenții de spumare trebuie să asigure formarea unei cantități de spumă stabile și cu pori fini care să nu se distrugă la prepararea masei ceramice. Masa ceramică astfel obținută este turnată în forme metalice cu care se obțin produsele brute care sînt apoi uscate și arse.

Avantajul metodei constă în posibilitatea obținerii unor refractare ușoare cu porozitate 60-85%.

În U.R.S.S. și Ungaria s-au obținut prin această metodă produse refractare ușoare cu greutatea volumetrică de 0,4-0,8 g/cm³ /6/. Din punct de vedere tehnologic metoda este mai complexă deoarece necesită și introducerea unei cantități mici (2-3%) de adosuri ce ușurează uscarea. Se folosesc drept adosuri de uscarea rumeguș și

cărbuni. Prețul de cost al produsului crește deoarece este necesară mărunțirea fină a acestor adăosuri. Prin introducerea în masa ceramică a unor mineralizatori se reduce procesul de uscare și se obțin produse cu structură îmbunătățită. /7/.

Produsele refractare obținute prin această metodă au pori fini, greutate volumetrică mică și rezistență la compresiune ridicată.

Ceramicile refractare ușoare se utilizează la captușirea captoarelor de tratament termic, captușirea conductelor de recuperare a gazelor calde și captușirea bolții schimbătoarelor de caldură folosite în industria siderurgică. Deșeurile acestor ceramică după măcinare se folosesc ca agregate pentru betoane refractare ușoare. Greutatea specifică aparentă a betonului astfel obținut este de minimum $0,8 \text{ g/cm}^3$ (tabelul 2).

1. 3. 3. METODA "CHIMICĂ" (METODA LAMINARILOR)

Această metodă se caracterizează prin ceea ce se folosesc substanțe, generatori de gaz. În materiile prime de bază (argilă, șamotă, cuarțită, nisipuri, etc.) aflate sub formă de barbotină se adaugă pulbere de aluminiu, carburanți, dolomită și un acid. În urma reacției chimice se degajă hidrogen respectiv dioxid de carbon. Pentru a obține o structură poroasă stabilă se folosesc ca adăosuri cimenturi hidraulice, gips, etc.

Aplicarea metodei permite obținerea de refractare ușoare (sub $0,5 \text{ g/cm}^3$) cu indici buni și proprietăților caracteristice pentru aceste produse.

1. 3. 4. METODA ADAOSURILOR DE ARDERE

Metoda se bazează pe includerea în massă refractară a unor materiale care ard în timpul procesului de fabricație creându-se astfel o structură poroasă a produselor. Până în 1925 a fost folosit ca adăos de ardere doar rumegușul, pentru ca apoi să se lanșeze tot mai mult cărbunul mărunțit și coșul.

În Jugoslavia și U.R.S.S. se folosesc drept adăosuri combustibile cojile de la decorticarea orezului obținându-se produse cu greutate specifică aparentă de $1,0-1,3 \text{ g/cm}^3$. /6 și 7/.

Pregătirea masei ceramice se realizează prin procedeul plastic sau semiuscat, iar fasonarea se realizează prin presare semi-uscată când se folosesc drept adăosuri solide: coș, cărbune brun, și sturi bituminose.

Compoziția adăosurilor se alege în așa fel încât să se asigure o anumită structură și porozitate a produsului ars, această deoarece forma și dimensiunile porilor exercită influență mare asupra

cele mai importante proprietăți a refractarelor ușoare - conducibilitatea termică.

Adaosurile folosite trebuie să îndeplinească următoarele cerințe /8/ :

- Conținut scăzut de substanțe volatile.

La un conținut prea ridicat de substanțe volatile o parte din acestea se distilă din cărbuni la temperatură de 500-600°C deci înainte de stingerea temperaturii de sprindere scăzând puterea calorică.

- Compoziție granulometrică corespunzătoare.

O mărime a granulelor mai mare de 2-3 mm, reduce rezistența mecanică a produsului. Este influențată totodată și rezistența la îngheț-dezgheț, precum și capacitatea de absorbție a apei.

Fracțiunea sub 0,2 mm prelungeste timpul de ardere a produselor în anumite condiții. În cazul în care proporția fracțiunilor sub 10, depășește 70% (în cazul maselor bogate în minerale argiloase) se poate produce umflarea și deformarea produsului. Umflarea se produce ca urmare a reducerii Fe_2O_3 la oxid feros și magnetită, proces însoțit de degajare de oxigen. Acest neajuns se remediază prin adăugarea de nisip grosier sau agură în masa ceramică.

- Puterea calorică constantă.

În cazul unei puteri calorice variabile se constată următoarele neajunsuri :

- umflarea și deformarea produsului ;

- înrăutățirea rezistențelor mecanice.

Umflarea precum și înrăutățirea rezistențelor mecanice pot apărea și ca urmare a unei neomogenități a masei ceramice.

Pericolul micșorării rezistențelor mecanice există numai în cazul argilelor cu conținut de nisip mare și marnă. Aceste reacționează intens chiar la introducerea a 3-4% adaosuri de ardere.

Neajunsul se înlătură prin amestecarea corespunzătoare a straturilor de argilă. Umflarea și prelungirea arderii sînt efecte ale unei amestecări insuficiente. O cantitate prea mare de adaosuri de ardere duce la obținerea unor produse supraarse.

În masa de argilă se poate introduce fără consecințe nefavorabile 70-80% din cantitatea de calorii necesară arderii produselor.

În tabelul 3 sînt date caracteristicile tehnice ale produselor refractare ușoare, fără adaosuri de ardere.

TABELUL 2

Produce refractare termoizolatoare obtinute prin metoda "spumării"

Caracteristici	T P M											
	ISRB04	ISRC04	ISRD04	ISRB06	ISRC06	ISRD06	ISRB08	ISRC08	ISRD08	ISRB10	ISRC10	ISRD10
Compozitia chimică Ca ₂ O ₃	min.12	30-45	min.45	min.12	30-45	min.45	min.12	30-45	min.45	min.12	30-45	min.12
Densitatea operon tă maximă g/cm ³	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0
Temperatura min. mă a începutului de deformare sub sarcină (kgf/cm ²) egala în valoarea numerială cu den- sitatea aparentă)	1100	1150	1250	1220	1160	1280	1150	1200	1300	1170	1230	1350
Conductibilitate termică (λ) °C maximă kcal/m.h.°C	0,15 0,17 0,23											
- la 200°C - la 500°C - la 800°C					0,18 0,20 0,25			0,20 0,25 0,30			0,25 0,30 0,35	
Rezistența min. mă la compresi- une kgf/cm ²	30				50			65			80	
Temperatura ma- ximă de utili- zării °C	1050	1100	1200	1050	1100	1200	1100	1150	1250	1100	1200	1300

ORB.1 - Datele privind coeficientul de conductibilitate termică (λ) sînt informative.
- Caracteristicile indicate pentru produsele cu adăos de spumant sînt cu caracter experimental.

TABELUL 3

C a r a c t e r i s t i c a	T e m p e r a t u r a		
	12	14	
Densitatea aparentă maximă g/cm ³	1,2	1,4	
Temperatura maximă a începutului de deformare sub sarcină de 1 kgf/cm ² °C	1100	1150	
Conductibilitatea termică maximă (λ) Kcal/m.h.°C	- la 200°C	0,25	0,30
	- la 500°C	0,35	0,38
	- la 800°C	0,40	0,45
Rezistența maximă la compresie Kgf/cm ²	40	50	
Temperatura maximă de utilizare °C	1050	1100	

In tabelul 4 sînt date caracteristicile tehnice ale produselor refractare ușoare arse cu adăosuri de ardere.

TABELUL 4

C a r a c t e r i s t i c a	T e m p e r a t u r a			
	10	12	14	
Densitatea aparentă maximă g/cm ³	1,0	1,2	1,4	
Temperatura minimă a începutului de deformare sub sarcină de 1 Kgf/cm ² °C	1100	1150	1200	
Conductibilitatea termică maximă (λ) Kcal/m.h.°C	- la 200°C	0,20	0,25	0,30
	- la 500°C	0,30	0,35	0,38
	- la 800°C	0,35	0,40	0,45
Rezistența minimă la compresie Kgf/cm ²	40	50	80	
Temperatura maximă de utilizare °C	1050	1100	1150	

Avantajele procedurii:

- Se valorifică economic carbuni de calitate inferioară și zgurele ce conțin substanțe combustibile.
- Cantitatea de zgură și cenușă ce trebuie evacuată din cuptor este mică.
- Cantitatea de argilă folosită scade, obținându-se produse cu greutate specifică aparentă redusă.

- Prin reducerea consumului de combustibil, prețului de cost al produsului scade.

1. 3. 5. PROPRIETĂȚILE PRODUSELOR REFRACTARE UȘOARE

Cele mai importante proprietăți sînt: greutatea specifică aparentă și conductibilitatea termică. Acestea se influențează reciproc după cum ilustrează și figurile 1 și 2.

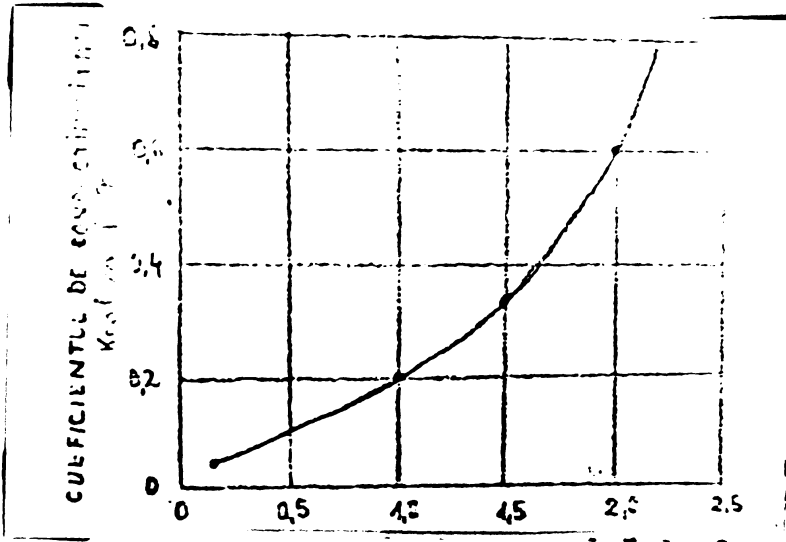


Fig.1. Conductibilitatea termică în funcție de densitatea aparentă.

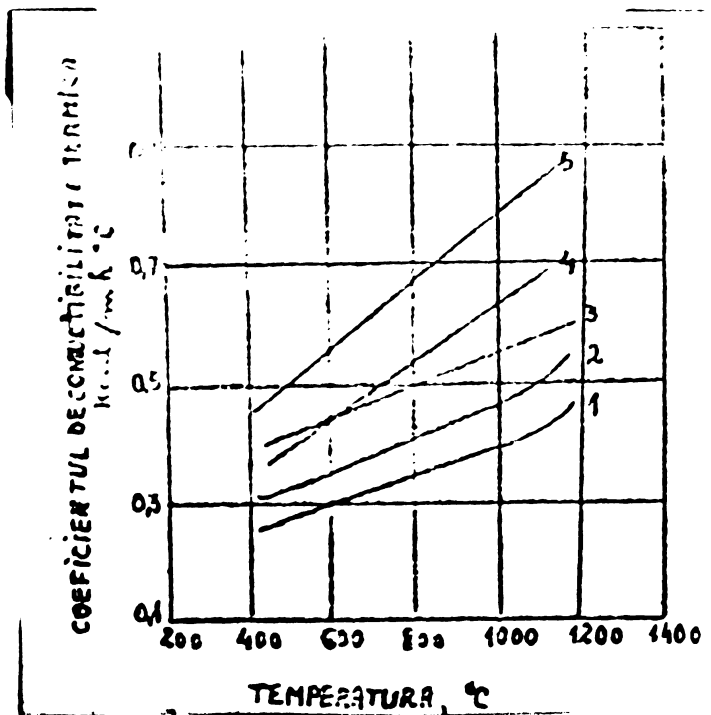
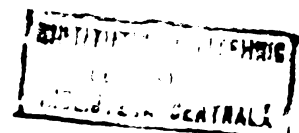


Fig.2. Variația conductibilității termice a produselor refractare ușoare.

- 1. șamotă 0,6..0,8 gf/cm³;
- 2. șamotă 0,8..1,0 gf/cm³;
- 3. șamotă 0,1..1,3 gf/cm³;
- 4. silică 0,8..1,0 gf/cm³;
- 5. silică 1,0..1,3 gf/cm³.



Asupra conductibilității termice exercită o influență deosebită structura produsului ușor. Se presupun două tipuri de structuri:

- una în care porii sînt distribuiți uniform în masa refractară, iar materialul solid reprezintă o fază continuă;
- a doua în care particulele de material sînt înconjurate uniform de aer, porozitatea materialului fiind continuă.

La aceeași porozitate conductibilitatea termică este mai mare cînd faza continuă reprezintă o substanță solidă, față de condițiile în care aerul reprezintă faza continuă /9/. De altfel o astfel de structură asigură o rezistență mai înaltă.

La porozitate egală, conductibilitatea termică depinde de dimensiunea porilor; crește cu creșterea dimensiunilor acestora și cu reducerea temperaturii (fig.3).

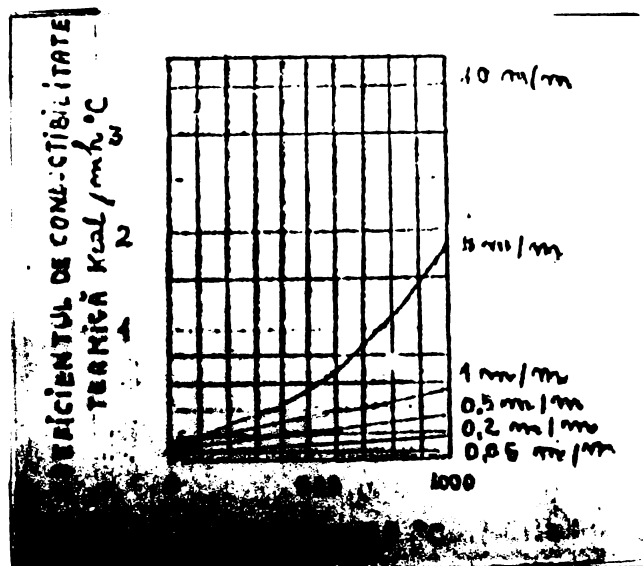


Fig.3. Variația conductibilității termice cu temperatura și dimensiunea porilor.

Deci porii sînt mari (\varnothing 3-4 mm) apare o radiație interfațială în porii și o condiție care contribuie la transferul caloric de la fața caldă la cea rece a cărămizii. Ca urmare la temperaturi de peste 600-800°C cînd transferul de căldură prin radiație se face simțit, conductibilitatea termică a materialelor refractare cu granulație mare crește brusc, înrăutățindu-se proprietățile termoizolante. Odată cu creșterea dimensiunilor porilor peste o anumită limită se intensifică și transferul de căldură prin convecție.

Deci porii sînt mici (sub 1 mm) radiația este neglijabilă și nu are loc nici convecția. Se poate trage concluzia, confirmată și de practică, că porii fini și fisurile la contactul dintre particulele de material micșorează conductibilitatea termică.

406 804
013 F

Conductibilitatea refractarelor ușoare depinde și de compoziția chimică și mineralogică. Odată cu creșterea temperaturii, conductibilitatea substanțelor vitroase crește (semn pozitiv al coeficientului temperaturii) iar a substanțelor cristaline scade (semn negativ al coeficientului temperaturii). La modificarea proporției dintre faza vitroasă și cea cristalină, poate varia coeficientul de conductibilitate termică.

Conductibilitatea termică depinde de mediul care umple porii, precum și de presiunea acestuia.

Odată cu scăderea presiunii în pori scade și conductibilitatea. Astfel, la rarefiere conductibilitatea produselor ceramice cu pori fini scade cu 0,2-24% (pe întreg intervalul de temperatură).

Dacă porii sînt umpluți cu gaz avînd conductibilitatea termică mai mare decît a produsului refractar, crește /10/. Este cazul hidrogenului figura 4.

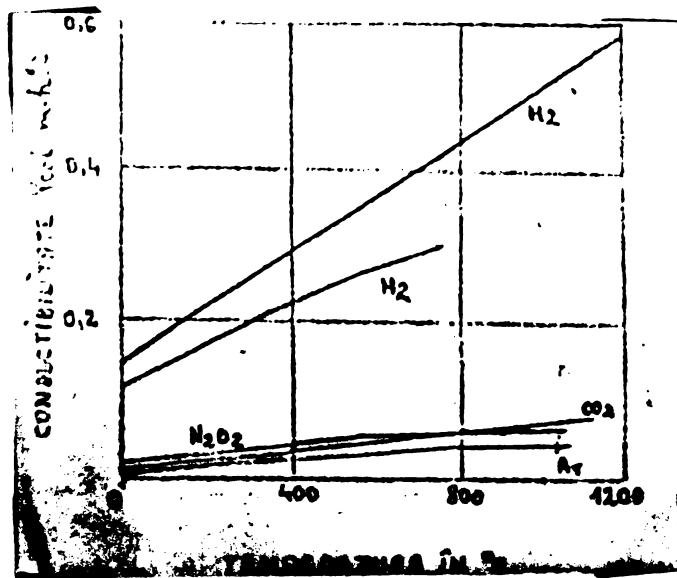


Fig.4. Variația conductibilității termice a unor gaze cu temperatură.

Se va ține deci seama de posibilitatea creșterii conductibilității termice a produsului refractar, datorită umplerii porilor cu gaze avînd conductibilitatea mai mare decît a aerului, la alegerea refractarelor ușoare care funcționează în atmosferă controlată.

În figurile 5, 6 și 7 se redau variațiile conductibilității termice a cărămizilor refractare ușoare în funcție de temperatură și atmosfera de lucru.

Pentru comparație în diagrame sînt valorile λ_p corespunzătoare, calculate pentru diferite gaze, precum și conductibilitatea cărămizii în aer λ_L .

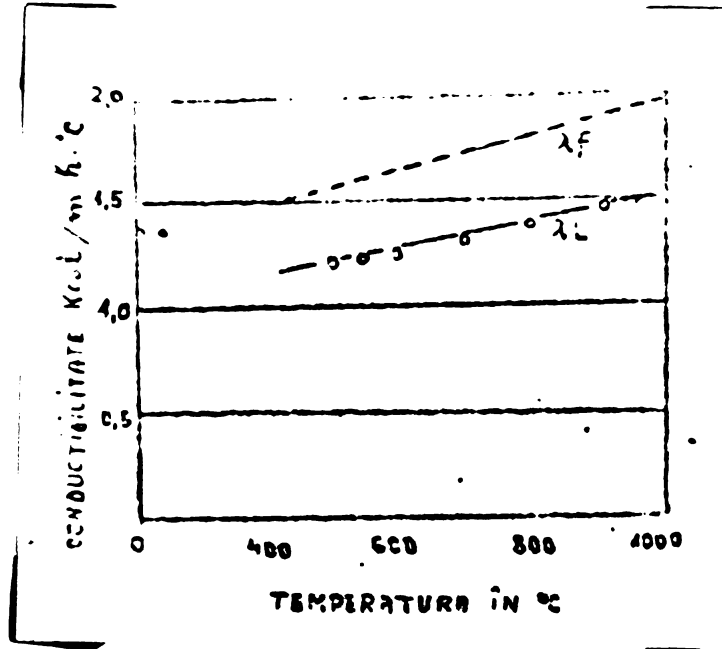


Fig.5. Conductibilitatea cărămidii ușoare refractare din șamotă, în aer (λ_L) și conductibilitatea calculată a materialului (λ_f) solid fără pori în dependență de temperatură.

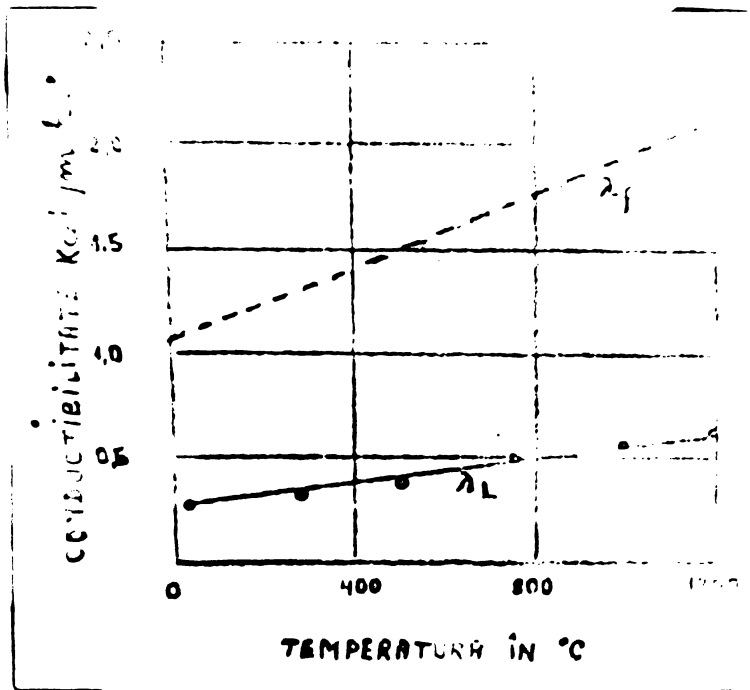


Fig.6. Conductibilitatea cărămidii dure din șamotă în aer (λ_L) și conductibilitatea calculată a materialului (λ_f) solid fără pori în dependență de temperatură.

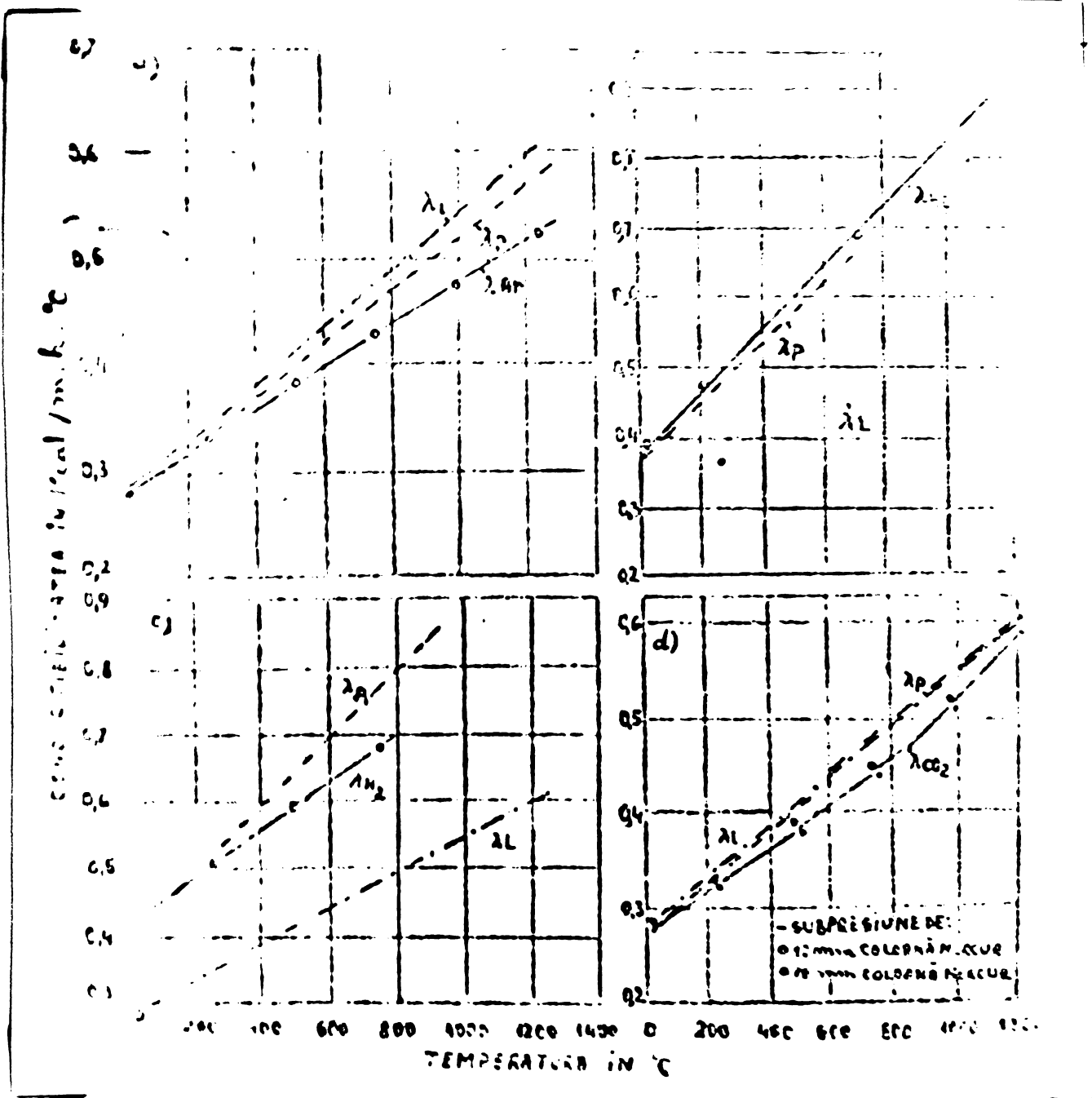


Fig.7. Valori măsurate pentru conductibilitatea cărămizii refractare ușoare din șanță în dependența de temperatură în diferite gaze a/ în argon (λ_{Ar}); b/ heliu (λ_{He}); c/ în hidrogen (λ_{H_2}) și d/ în dioxid de carbon (λ_{CO_2}).

Pentru comparație sînt înregistrate în figuri respectivele valori λ_p coreșpuzătoare, calculate pentru fiecare din gaze, precum și λ_L conductibilitatea cărămizii în aer λ_L .

În fig.7d sînt introduse valorile măsurate atât la subpresiune a dioxidului de carbon de 0,10 m/m coloană mercur, cît și la o subpresiune de 10 m/m coloană mercur.

- Permeabilitatea față de gaze la refractarele ușoare este de 2,5 - 4 ori mai mare decât aceea a refractarelor cu densitate normală. Causa principală a infiltrării gazelor prin pereții cuptoarelor constă în permeabilitatea rosturilor pe care Keller /11/ o apreciază de 94% din permeabilitatea generală a pereților, restul de 6 % fiind permeabilitatea față de gaze a materialului pereților. Deoarece pierderile la infiltrare nu depășesc 4 % din cantitatea totală de gaze de ardere, permeabilitatea față de gaze a pereților nu exercită o influență mare asupra economiei de funcționare a cuptorului.

În figura 8 este reeștată dependența permeabilității de dimensiunea porilor.

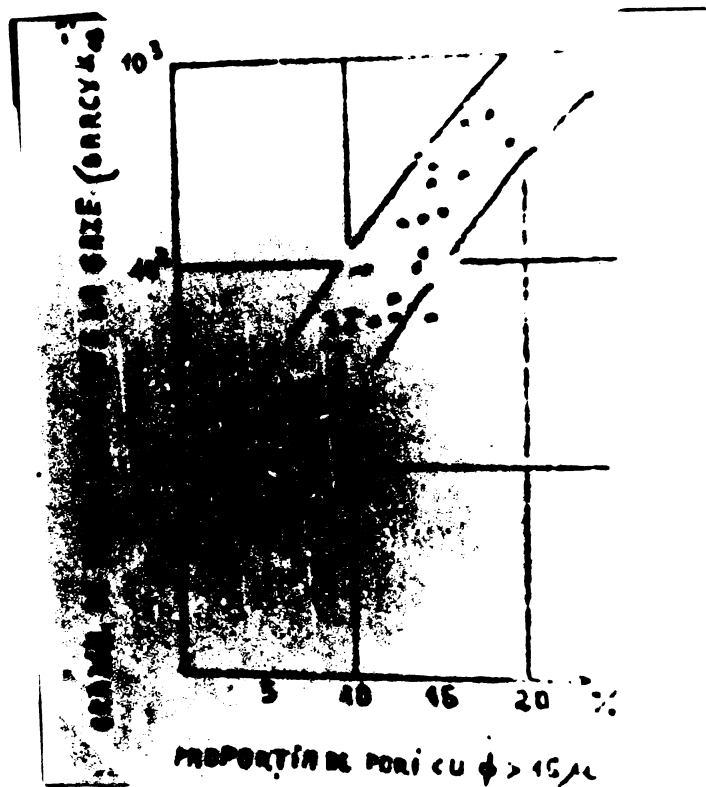


Fig.8. Relația între diametrul porilor $\phi > 15 \mu$ și permeabilitatea.

- Stabilitatea termică la unele produse refractare ușoare în special cu masa volumetrică mică, este scăzută.

Materiale primă sau produsul	Greutatea specifică aparentă ρ_a g/cm^3	Temperatura de utilizare $^\circ\text{C}$	Rezistența la compresie la 20°C kg/cm^2	Conductibilitatea termică (valorii medii) la $^\circ\text{C}$ în $\text{Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$					
				200 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	1200 $^\circ\text{C}$
Diatomit	0,5	1000	3 - 7	0,104	0,128	0,156	0,191	-	-
Materiale speciale	0,7	1500	20 - 40	0,231	0,249	0,275	0,316	0,360	-
	0,45	1070	5 - 10	0,094	0,112	0,129	0,148	-	-
	0,9	1150	60 - 100	0,102	0,172	0,184	0,196	-	-
	1,1 ± 0,1	până la 1350	50	-	-	0,4 - 0,6	-	0,5 - 0,7	0,65 - 0,175
Argile și adăsură	0,9 ± 0,1	până la 1350	40	-	-	0,35 - 0,5	-	0,45 - 0,55	0,55 - 0,7
	0,8 ± 0,02		25	-	-	0,53 - 0,43	-	0,4 - 0,5	0,5 - 0,7
	0,7 ± 0,02		10	-	-	0,3	-	0,38 - 0,47	-
	0,6 ± 0,02		10	-	-	0,25	-	0,33	-
Argile și fibre minerale speciale	0,43	1100	63	0,099	0,134	0,174	0,204	0,235	-
Produse uscate sau conținut mare de alumina	0,9	1550	17 - 20	0,279	0,312	0,347	0,377	0,422	-
	0,93	1650	11, - 13	0,202	0,273	0,342	0,427	0,488	-

I. 3. 6. CLASIFICAREA REFRACTARELOR UȘOARE

Proprietățile fizice ale diferitelor tipuri de refractare ușoare diferă datorită compoziției și metodelor de obținere diferite.

Odată cu creșterea densității aparente, crește concomitent temperatura tasării suplimentare și temperatura limită de exploatare a produselor din șamota cu conținut înalt de alumina.

În țara noastră STAS-ul 130-72 clasifică refractarele ușoare după porozitatea lor aparentă (%) în :

- ușoare, porozitate peste 30% ;
- Ușoare U₁, 30-45% porozitate ;
- Ușoare U₂, 45-75% porozitate ;
- Ușoare U₃, peste 75% porozitate ;

În tabelul 5 sînt reduse caracteristicile fizice și tehnologice ale unor produse refractare ușoare întrebuintate mai ales la noi.

În tabelul 6 se redau caracteristicile unor produse refractare ușoare termoizolante.

TABELUL 6

Densitatea g/cm ³	Temperatura max. de utilizare °C	Rezistența la compresie kgf/cm ²	Conductibilitatea termică în Kcal/m.h.°C la temperaturi medii				
			200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
0,4	1300	8	0,125	0,133	0,167	0,200	-
0,44	1100	2,7	0,100	0,125	0,150	0,180	-
0,47	1260	7	0,100	0,117	0,142	0,165	0,185
0,5	1300	12	0,145	0,153	0,182	0,225	-
0,5	1300	22	0,120	0,130	0,153	0,220	-
0,55	1250	10	0,105	0,120	0,135	0,150	0,165
0,6	1400	18	0,170	0,180	0,202	0,235	0,295
0,65	1250	16	0,155	0,175	0,195	0,215	0,255
0,7	1450	27	0,200	0,207	0,223	0,250	0,305
0,7	1450	30	0,225	0,248	0,278	0,315	0,370
0,7	1400	37	0,210	0,217	0,233	0,260	0,300
0,7	1340	9	0,180	0,194	0,219	0,255	0,300
0,75	1350	27	0,184	0,208	0,233	0,257	0,281
0,8	1450	38	0,220	0,227	0,248	0,285	0,325
0,8	1350	45	0,245	0,258	0,303	0,350	0,420
0,9	1450	55	0,230	0,237	0,262	0,305	0,380
1	1380	52	0,215	0,245	0,271	0,299	0,328
1	1450	75	0,240	0,250	0,273	0,310	0,395
1,15	1300	100	-	-	0,320	0,360	0,450

Deoarece tehnologia de fabricație rezistențele mecanice nu sînt neapărat proporționale cu densitatea.

0,5 densitate - 22 kg/cm²

0,7 densitate - 9 kg/cm²

Din cauza dimensiunilor porilor o cărămidă cu densitate 0,5 poate avea o conductibilitate termică de 0,225 la 800°C în timp ce alta cu o densitate de 0,65 are o conductibilitate termică de 0,215.

I. 3. 7. DOMENII DE UTILIZARE A REFRACTAREI UȘOARE

Refractarele ușoare termoizolante se utilizează din ce în ce mai mult la construcția cuptoarelor industriale.

După temperatura de utilizare se pot deosebi :

- cărămizi refractare ușoare pentru zidărie de umplură utilizate pînă la 900-1100°C;

- cărămizi refractare ușoare din argila și șamotă utilizate pînă la 1200°C;

- cărămizi refractare ușoare silica și cele cu conținut ridicat de Al₂O₃, cele de cromit și magnezit utilizate peste 1200°C.

Temperatura maximă de utilizare, adică temperatura pînă la care cărămida termoizolantă își păstrează o constantă dimensională suficientă, nu poate fi determinată decît experimental. Ea nu depinde numai de compoziția chimică și mineralogică ci și de procentul și forma porilor.

Din cauza porozității lor ridicate, cărămizile refractare ușoare prezintă o rezistență mecanică mai slabă și au o tendință de a se contracta la temperaturi ridicate. Acesta este motivul pentru care cărămizile refractare ușoare avînd însă densitate aparentă de circa 1 g/cm³ au găsit cea mai largă utilizare.

Arderea lor trebuie efectuată peste temperatura de utilizare, condiție deosebit de necesară pentru cărămizile care conțin cantități mari de sticlă sau silicați de aluminiu.

Pentru a determina temperatura maximă de utilizare se recomandă să se efectueze încercări de durată la temperatură constantă. Izolarea exterioară poate conduce la o micșorare a gradierului de temperatură din zidăria refractară, fapt de care trebuie să se țină seama la stabilirea temperaturii limită de utilizare a cărămizii termoizolante. Trebuie să se aleagă o sarcină în timpul încercărilor în concordanță cu densitatea aparentă. Astfel o cărămidă termoizolantă cu o densitate aparentă de 0,7 g/cm³ ar trebui să fie încercată la o sarcină de 0,7 kg/cm² ceea ce

corespunde unei încălzări pe o înălțime de 10 m. a cărămizilor de acest tip.

Cărămizile refractare ușoare prezintă avantaje la folosirea în cuptoarele care nu sînt supuse stacului agenților corozivi, ca de exemplu în cuptoarele de tratament, deoarece grosimea zidăriei poate fi redusă la aproximativ 300 mm.

Reducerea grosimii totale a pereților agregatelor termice se poate ilustra prin următoarele două exemple din figura 9.

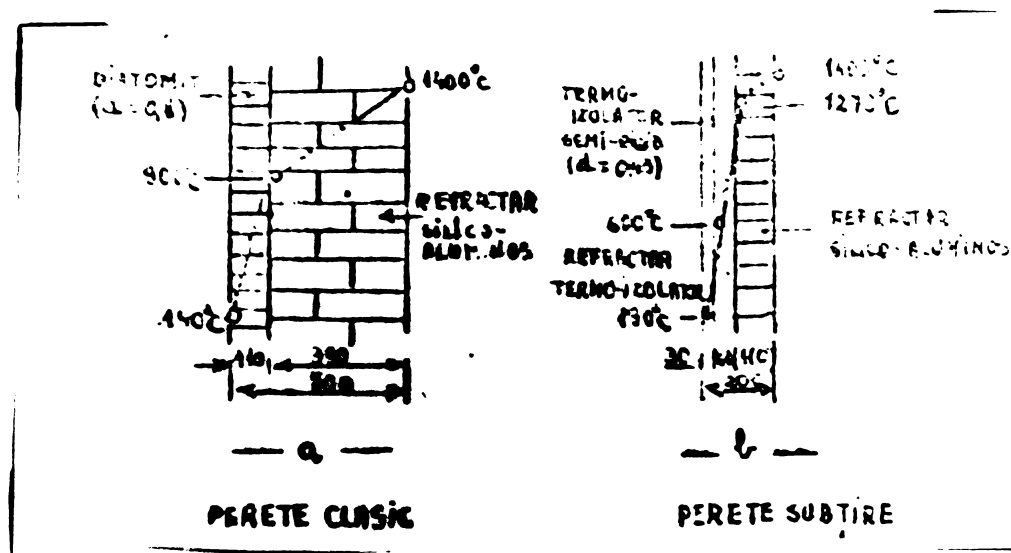


Fig.9.

Figura 9, prezintă un zid cu o grosime de 390 mm format din cărămizi silico-aluminoase cu densitatea 1,8 și cărămizi de distomit cu densitatea 0,8 în grosime de 110 mm.

În cazul unei temperaturi interioare de 1400°C gradientul de temperatură este cel ilustrat în figură.

Figura 9b, înfațisează schema unui zid de concepție modernă format din cărămizi refractare silico-aluminoase de densitate 1,8 cu grosimea 110 mm, un strat de refractare termoizolantă de 0,5 densitate cu grosime de 60 mm și un strat de 30 mm lăci termoizolatoare semi-rigide cu densitate 0,45. Izolația termică este realizată egal cu cea arătată în cazul precedent.

La aceeași temperatură interioară de 1400°C corespunde în ambele cazuri o temperatură la exterior de 140°C. Trebuie arătat că, în primul caz soluția propusă este unică ce se poate realiza cu materialele respective, deoarece grosimea stratului refractar

era condiționată de necesitatea ca temperatura la zona de contact cu distonitul să nu depășească 900°C . În cazul doi soluția este avantajoasă datorită faptului că stratul de material refractar termoizolator poate suporta o temperatură de 1270°C .

Aventajele ultimei soluții sînt următoarele :

- micșorarea gabariturii exterioare al zidăriei, sau posibilitatea de mărire a spațiului anterior, în cazul că se păstrează dimensiunile exterioare ale cuptorului;

- micșorarea considerabilă a greutateii zidăriei de la 790 la 245 kg/m^2 , ceea ce conduce la o micșorare a energiei termice absorbite de pereți.

Se trece tot mai mult la folosirea pereților subțiri. Se mai mențin pereții groși datorită stabilității zidăriei, dar aceasta poate fi asigurată și la pereții subțiri plani dacă nu sînt înclinați față de verticală iar la pereții cilindrici problema stabilității nu se pune.

Grosimea stratului refractar este limitată de condiții de durabilitate. Grosimea stratului termoizolator nu trebuie să fie prea mare deoarece poate produce o supraîncalzire a materialului refractar, în dauna durabilității lui.

Se recomandă să nu se exagereze cu izolarea termică a zidăriei, deoarece în acest caz temperatura ar putea degaja limite maximă suportată de materialele de izolare. Acest inconvenient se poate evita folosind în zidăria de izolație un amănajament adecvat de diferite calități de cărămidă. Pentru realizarea unor zidării cît mai subțiri se folosește adesea o construcție din trei sau mai multe straturi de cărămidă. Se recomandă ca la interior să se pună mai întîi o cărămidă refractară compactă, urmată apoi de o cărămidă refractară termoizolatoare cu comportare bună la foc și densitate aparentă relativ mare. După aceasta urmează o cărămidă termoizolatoare de densitate mică și cu comportare ceva mai slabă la foc, dar care crează un gradient mare de temperatură. În acest fel se poate folosi în spatele ei un strat de vată de sticlă, sau de vată de agură. Fața exterioară a zidăriei trebuie să prezinte o diferență de temperatură cît mai mică posibil față de aerul înconjurător, pentru ca pierderea de căldură prin pereți și consumul de căldură al cuptorului să fie cît mai mici.

In cuptoarele bine izolate, la care zidăria bună conducătoare de căldură a fost înlocuită cu o zidărie cu o bună izolație termică, temperatura de regim se realizează adesea cu jumătate din timpul necesar la o izolație necorespunzătoare.

O mare atenție trebuie acordată înzidării cărămizilor, deoarece orice neglijență la executarea zidăriei poate să micșoreze durabilitatea ei. De multe ori, este necesară o ajustare foarte exactă, iar uneori este necesară chiar netezirea cărămizilor prin șlefuire. Trebuie să se țină seama de dilatarea cărămizilor pînă la temperatura de utilizare și să se prevadă rosturi de dilatare orizontale și verticale.

De multe ori, în cazul temperaturilor mari, folosirea unor cărămizi cu dimensiuni mai mici, reprezintă un mare avantaj pentru durabilitatea zidăriei, ca urmare a faptului că în acest caz elasticitatea ei crește (la rosturi).

II. STUDIILE EXPERIMENTALE ASUPRA ARGILEI DE BOTEȘTI
ȘI SISTURILOR BITUMINOASE DE ANINA

II. 1. ARGILA DE BOTEȘTI

Studiile exhaustive realizate asupra argilei de Botești /2.3/, ne-au făcut să nu determinăm decât caracteristicile chimice fizico-ceramice și mineralogice ale lotului actual expătat în vederea alegerii compoziției optime ale maselor experimentate.

II. 1. 1. Compoziția chimică, a argilei determinată este:

	800°C	8,30%	
P.C.			față de materialul uscat.
	900°C	8,84%	
SiO ₂ %	49,59		
Al ₂ O ₃ %	32,00		
Fe ₂ O ₃ %	3,38		
TiO ₂ %	0,61		
CaO %	0,88		
MgO %	1,59		
K ₂ O %	2,30		
Na ₂ O %	0,45		

II. 1. 2. Proprietățile fizico-ceramice ale argilei determinate conform STAS 229-66 sînt redete în tabelul 7.

TABELUL 7

1.- Plasticitatea după Pfefferkorn	34,2
2.- Granulația rezid. pe sită 0,06 mm	0,1
3.- Rezistența la tracțiune în kg/cm ²	21,2
4.- Ape de fasonare %	36,5
5.- Puterea liantă g/cm ²	271
6.- Refractoritatea	1710°C
7.- Contractia la uscare și ardere %	100°C - 10
	900°C - 11,3
	1000°C - 15,6
	1300°C - 17

8.- Culoarea la ardere	900°C - galbui
	1250°C - gri deschis
	1350°C - gri deschis
9.- Punctul de vitrifiere	1260°C
10. Interval de vitrifiere	cca.300°C
11. Absorbția apă %	900°C - 14,2
	1000°C - 0,60
	1300°C - 0,44
12. Porozitatea %	900°C - 2,4
	1000°C - 1,5
	1300°C - 0,9
13. Deformare sub sarcină proprie	900°C - 1,0
	mm 1000°C - 4
	1300°C - 10

Comportarea la ardere s-a studiat pe corpuri de probă supuse arderii în intervalul de temperatură 900-1300°C. Determinările asupra refractarității s-au efectuat în intervalul 1400-1730°C.

Compoziția granulometrică s-a determinat prin cernere pentru fracțiunile granulometrice peste 64 μ și prin sedimentare pentru fracțiunile sub 64 μ , găsindu-se valorile ilustrate grafic în fig.10.

Densitatea reală, determinată picnometric conform STAS 125-73 a fost $\rho = 2,58 \text{ g/cm}^3$.

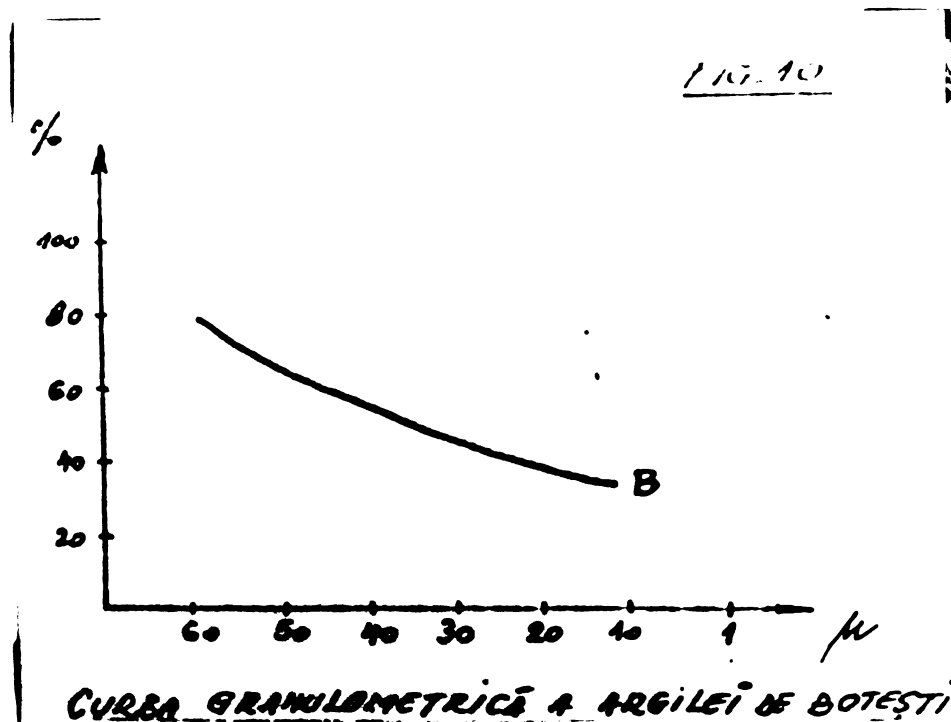


Fig.10.

II. 1. 3. Compoziția mineralogică a fost determinată prin analiza dilatometrică, analiza termică diferențială, termogravimetrică și difracție cu raze x. Rezultatele sînt prezentate în figurile 11; 12; 13 și 14.

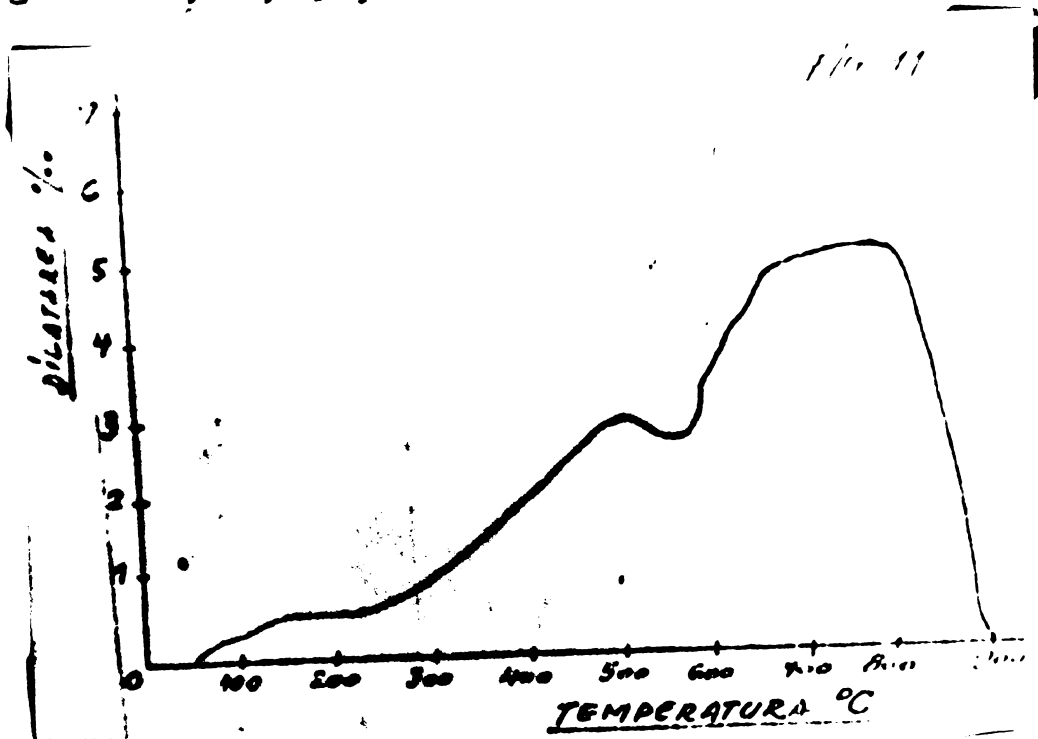


Fig.11.

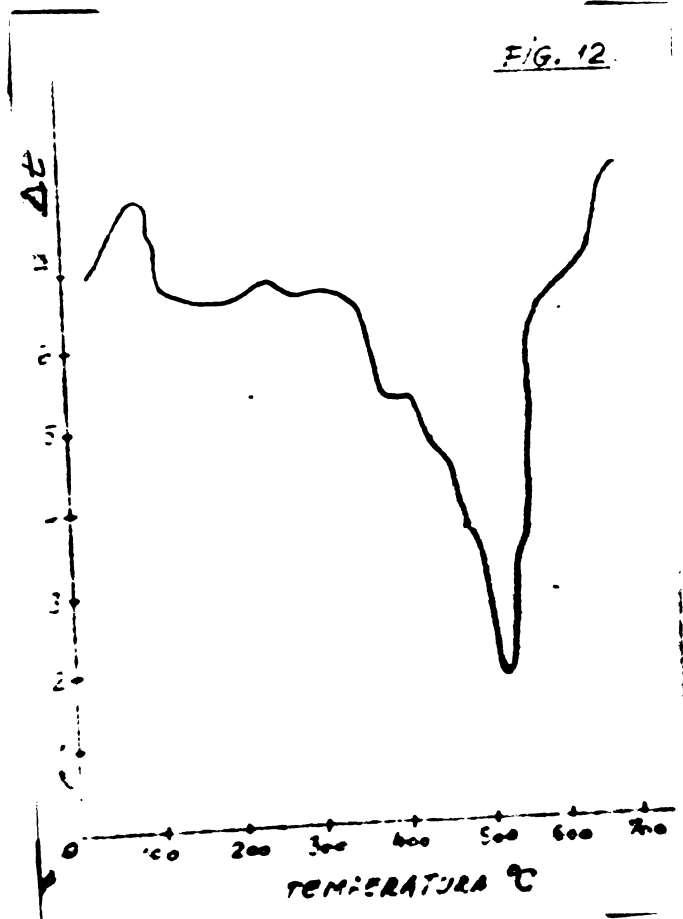


Fig.12.

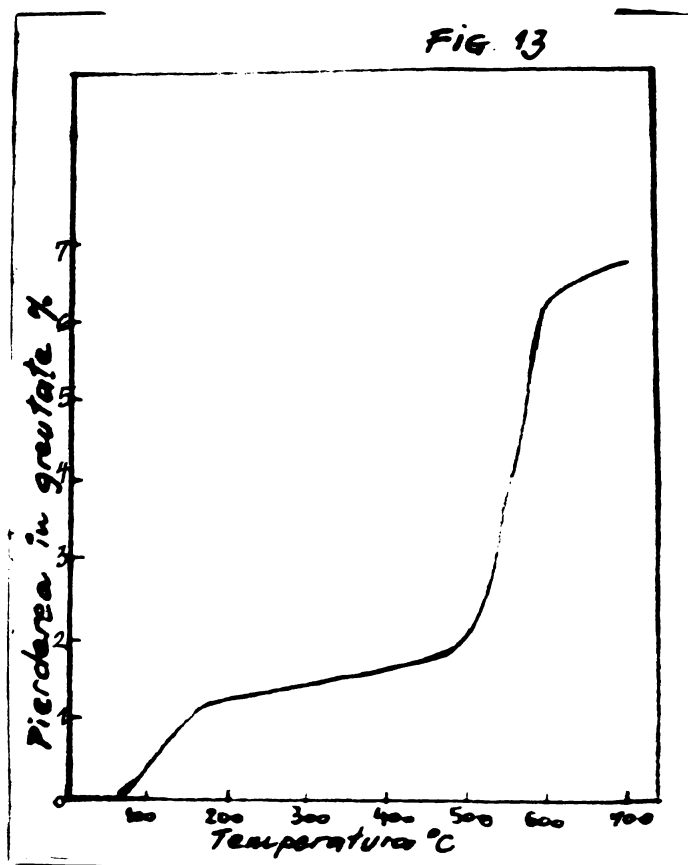


Fig.13. Curba pierderii in greutate.

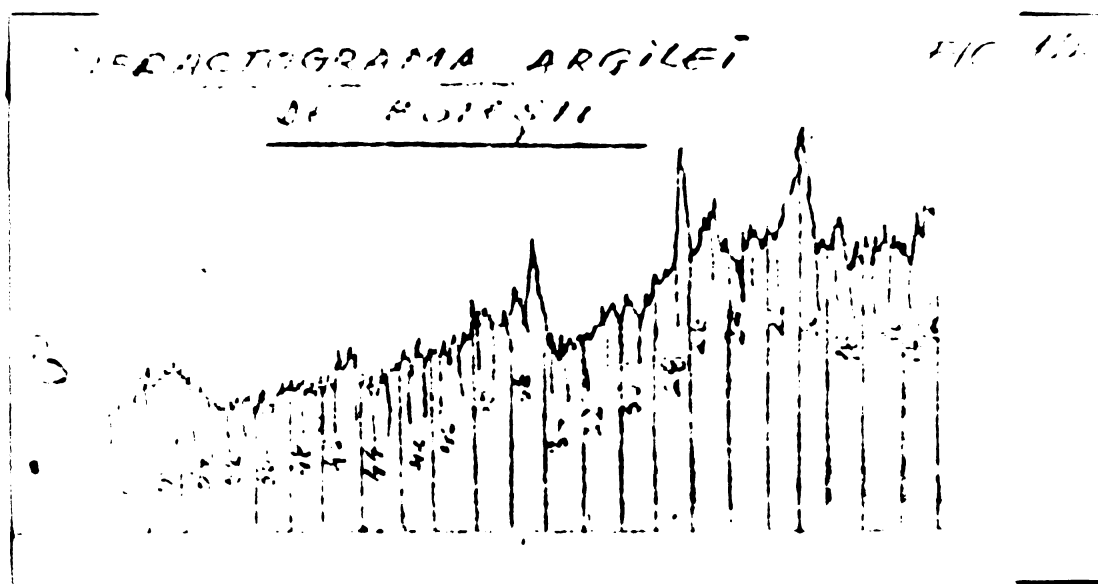


Fig.14.

Analize dilatometrică, termică diferențială și curba pierderii în greutate arată natura preponderant ilitică a argilei de Botestți.

Corelind difractograma din fig.14 cu celelalte determinări efectuate se poate aproxima compoziția mineralogică și chimică a argilei studiate : ilit 20-25%, montmorilonit 15-20%, caolinit 10%, muscovit și clorit 7-10%, cuarț 20-25%, feldspat sub 5% și oxizi de fier circa 5%.

II. 1. 4. Studiul proprietăților lotului experimental de argilă de Botestți, confirmă datele altor cercetări [2.3] privind buna plasticitate și capacitate liantă a argilei de Botestți, refractaritatea sa bună concomitentă cu o vitrificare remarcabilă în domeniul de temperatură 1000-1300°C, caracteristici care în opinia noastră o fac potrivită ca adaos la șistul de Anina în vederea îmbunătățirii proprietăților de fasonare și a realizării unor rezistențe mecanice satisfăcătoare după ardere.

II. 2. ȘIST CARBUNOS DE ANINA

În comparație cu argila de Botestți datele existente asupra șistului sînt mult mai sumare, ceea ce impune un studiu mai profund.

II. 2. 1. Analiza chimică a șistului carbunos de Anina a dus la următoarele rezultate:

1.- Umiditatea (de laborator)	= 0,05 %
2.- SiO ₂	= 43,12 %
3.- Al ₂ O ₃ + alți oxizi(Ti,In)	= 25,87 %
4.- Fe ₂ O ₃	= 5,24 %
5.- CaO	= 0,17 %
6.- MgO	= 0,26 %

Compoziția granulometrică determină într-o măsură însemnată proprietățile principale ale șistului.

Au fost determinate conform STAS 229-66 curbele granulometrice pentru șist grosier (I), șist fin măcinat (II) și argilă de Botestți date în tabelul 8 și reprezentate grafic în figura 15.

TABELUL 8

Nr. sitei	sist grosier		sist fin		Argilă de Botesti	
	Rest %	Trecere %	Rest %	Trecere %	Rest %	Trecere %
2	1,6	98,4	0,1	99,9	-	-
1,8	0,2	99,8	0,1	99,8	-	-
1,6	1,4	96,8	0,2	99,6	-	-
1,4	1,5	95,3	0,2	99,4	-	-
1	17,0	78,3	0,9	98,5	-	-
0,71	8,1	70,2	4,3	94,2	-	-
0,63	6,2	62,0	16,3	77,9	2,9	97,1
0,50	6,1	55,9	10,4	67,5	10,18	86,92
0,40	4,5	51,4	5,4	62,1	7,7	79,22
0,315	11,5	39,9	14,3	47,8	19,4	59,82
0,20	9,8	30,1	11,4	36,4	18,9	40,92
0,16	3,5	26,6	3,3	33,1	5,3	35,62
0,08	8,7	17,3	10,2	22,9	14,0	21,62

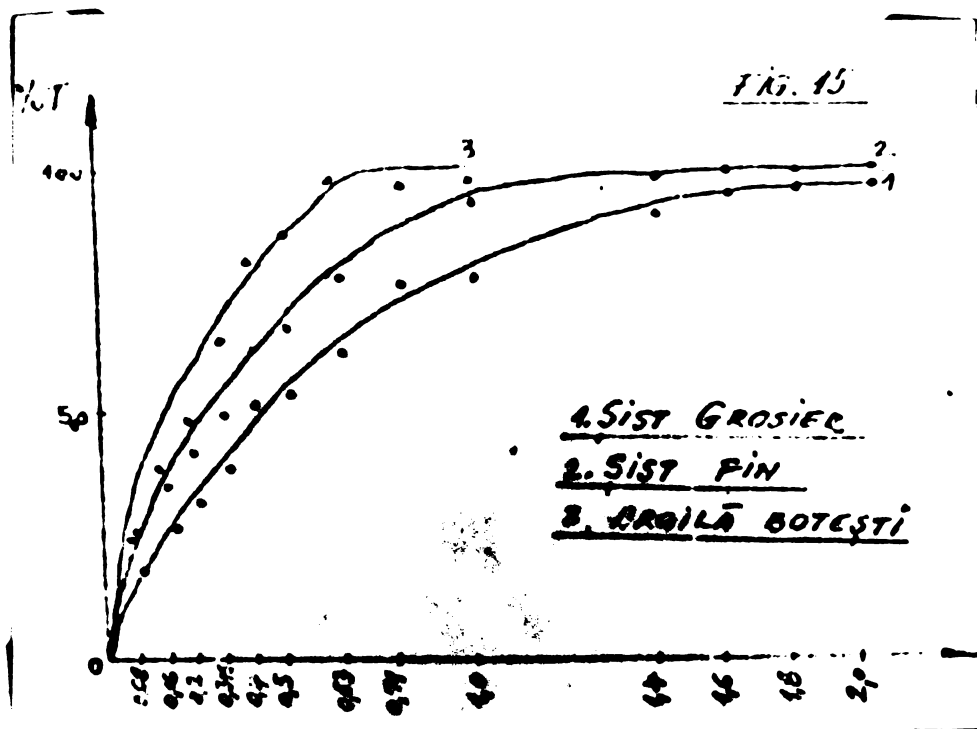


Fig.15.

Datorită faptului ca operația de macinare a șistului este foarte costisitoare s-a renunțat la ideea de folosire în

practică a fracțiunii fine. Toate determinările asupra proprietăților fizico-ceramice s-au făcut pe șist grosier.

II. 2. 2. Proprietățile fizico-ceramice ale șistului, determinate conform STAS 229-66 sînt redată în tabelul 9.

TABELUL 9

1.- Plasticitatea după Pfefferkorn	23,2				
2.- Rezistența în stare uscată	- redusă -				
3.- Puterea liantă	- neglijabilă -				
	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
4.- Contractia totală %	1,14	2,28	5,14	7,70	11,70
5.- Greutatea specifică aparentă g/cm ³	1,43	1,48	1,61	1,75	2,06
6.- Absorbția în apă %	33,5	30,5	26,5	21	11,9
7.- Porozitatea aparentă %	48,2	46,4	43,0	37,15	-
8.- Deformare sub sarcină mm	5	10	-	14	-
9.- Refractaritate	1690°C				

Densitatea reală a șistului determinată cu metoda pno-metrului conform STAS 125-73 a fost de $\rho = 2,18 \text{ g/cm}^3$.

Pierderile la calcinare determinate pentru temperaturile 800°C și 950°C, la o curbă de ardere cu un timp de încălzire 8 ore, palier 1 oră, răcire naturală 12 ore într-un cuptor electric de laborator cu bare de silită, au fost de :

P.C.(800) = 24,72 % față de substanța uscată.

P.C.(950) = 25,10 % față de substanța uscată.

II. 2. 3. Comportare la ardere

Pentru o mai bună cunoaștere a comportării șistului la încălzire s-a studiat termogravimetrie și prin difracție RX evoluția compoziției fazale a acestuia.

Influența tratamentelor termice asupra compoziției fazale a șisturilor.

1. Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate pe eșantioane reprezentative rezultate de la întreprinderea Minieră Anina.

Ele au reprezentat probe medii de la mai multe galerii și au fost omogenizate suplimentar.

Materialul astfel pregătit a fost supus unor tratamente termice realizate la temperaturi cuprinse între 200-1300°C fără peliere și cu peliere de 15 minute respectiv 5 ore la temperatura maximă.

Probele calcinate au fost studiate termogravimetric și prin analize structurală cu raze X.

Termogramele au fost realizate la un derivatograf tip Paulix iar difractogramele pe un aparat TUR M-61. Pentru confirmarea concluziilor s-au efectuat și determinări de difracție RX, cu cameră de încălzire pe un aparat DRON 2,0.

II. 2. 4. Rezultate și discuții

După cum rezultă din studiul difractometric, șistul de Anina prezintă ca faze minerale cristalizate principale : minerale argiloase - în principal caolinit și cuarț alături de care coexistă în proporție redusă dolomit și feldspat figure 16.

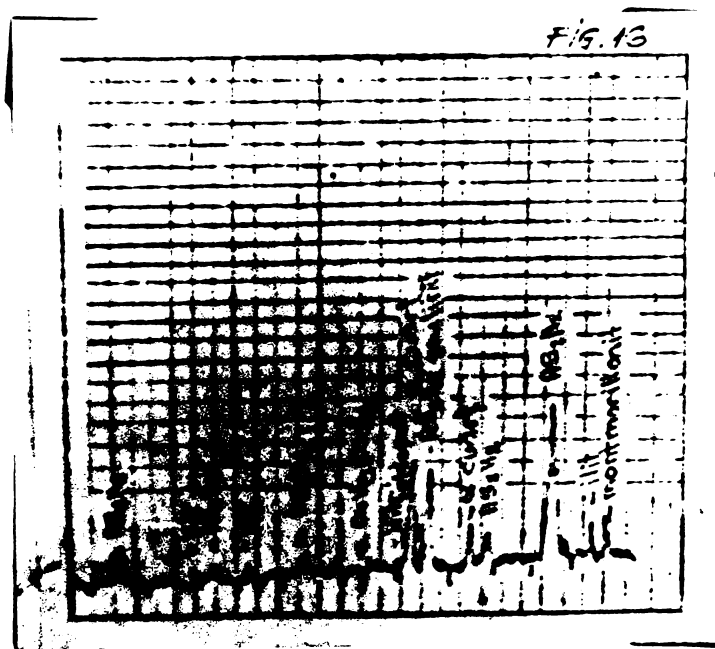
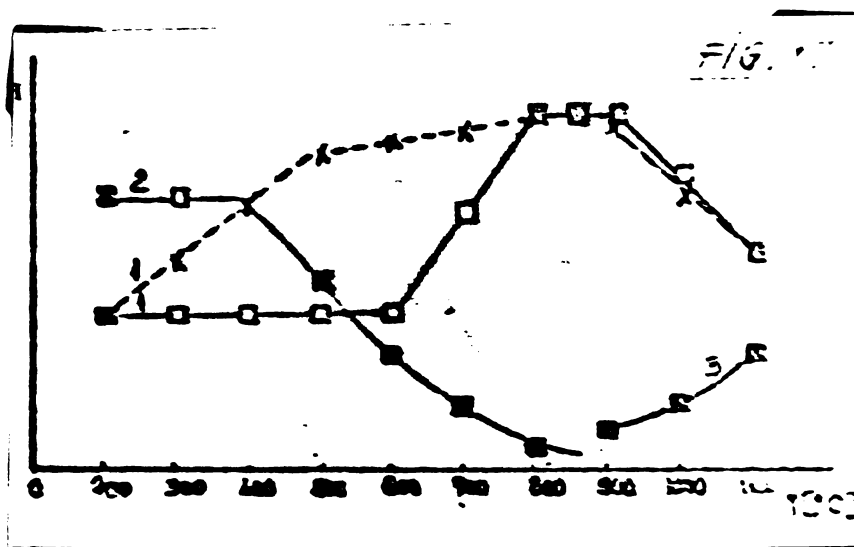


Fig.16. Spectrul de difracție al unei probe de șist de Anina.

Calcinarea probelor determnă evident arderea substanțelor combustibile care este însoțită, în funcție de temperatură, de o serie de transformări de fază avînd la bază: descompuneri termice, reacții de formare a unor compuși, recristalizări și alte procese cu transfer de masă.

In figura 17 este reprezentată evoluția compoziției fazale a șisturilor arse în funcție de temperatura de calcinare.

Fig.17. Evoluția compoziției fazale a șisturilor arse în funcție de temperatura de calcinare:
1. minerale argiloase; 2.cuarț ; 3. mulit ;
□ = fără palier; X = cu palier de 15° la temperatura indicată



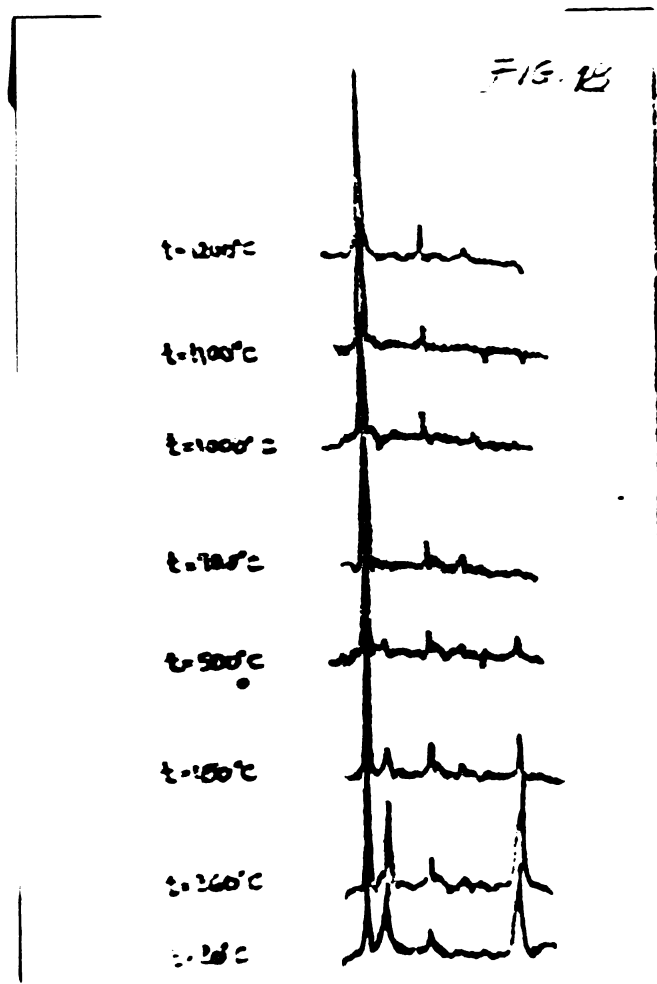
In figura dată, evoluția compoziției de fază a materialului este ilustrată prin variația intensității maximumului de difracție caracteristic al fazelor cristaline principale. După cum rezultă din figură, procesele fundamentale din sistem constau din descompunerea mineralelor argiloase și formarea la temperaturi mai ridicate a mulitului. Din diagramă nu rezultă evoluția fazelor subordonate (feldspat și dolomit) întrucât acestea deja la temperaturi scăzute (400°-500°C) nu mai apar în röntgenograme decât ca urme.

Variația conținutului de cuarț se explică prin reacția de descompunere cunoscută a mineralelor argiloase, urmată de o solubilizare parțială, la temperaturi ridicate, în fază lichidă prezentă prin existența conținutului relativ ridicat în Fe_2O_3 .

Urmărirea prin difracție la temperaturi ridicate a transformărilor fazale în șisturile cercetate, pune în evidență o

variație analogă a principalelor componente cristaline.

Fig. 18. Spectre de difracție al unor probe de șist în intervalul de temperaturi de 20-1200°C.



După cum rezultă din figura 18 singura diferență se observă în variația conținutului de cuarț, ceea ce este explicabil dacă se ține seama că în aceste cazuri ridicarea temperaturii este mult mai rapidă și astfel timpul de ședere la temperaturi ridicate mult mai scurt. În aceste condiții este pe deplin posibil ca solubilizarea cuarțului sau chiar formarea unei faze lichide să nu mai aibă loc.

Studiul termogravimetric al probelor de șist, respectiv al celor precalcinate, permite completarea datelor röntgenogra-

fice cu date referitoare la combustia componentilor organici, care fiind amorfi nu pot fi evidențiați prin analiza difractivă.

Ternogramele obținute asupra unor probe precalcinate la temperaturi cuprinse între 200-1050°C fără palier, respectiv cu un palier de 15 minute la temperatura maximă se pot grupa după alura curbei ATD în trei categorii : a- probe având temperatura de precalcinare pînă la 300°C (figura 19); b- probe cu temperatura de precalcinare de 400°C și 500°C (figura 20); c- probe cu temperatura de precalcinare mai mare de 600°C (figura 21).

Fig.19. Derivatograma unei probe de șist precalcinate la 200°C.

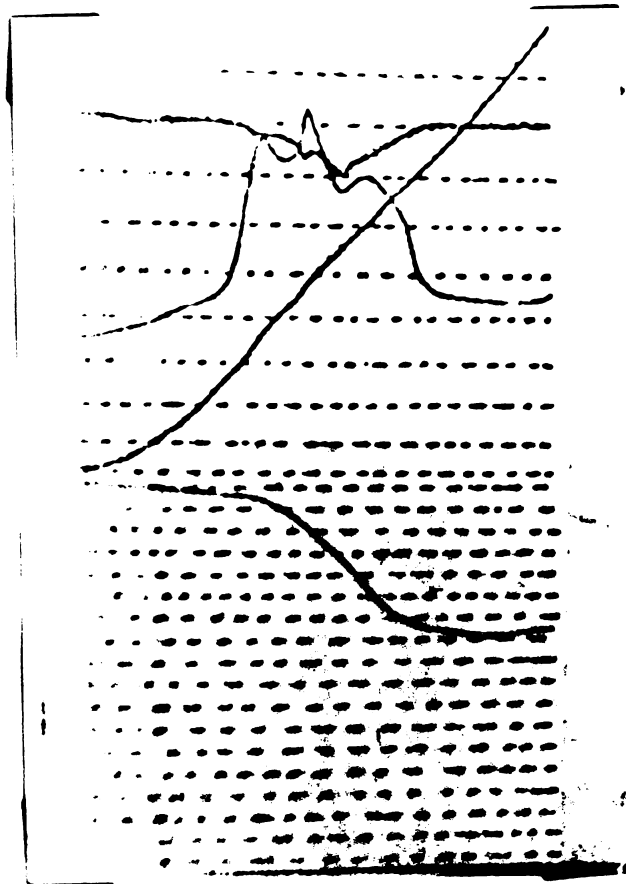


Fig. 20. Derivatograma unei probe de șist precalcinat la 500°C.

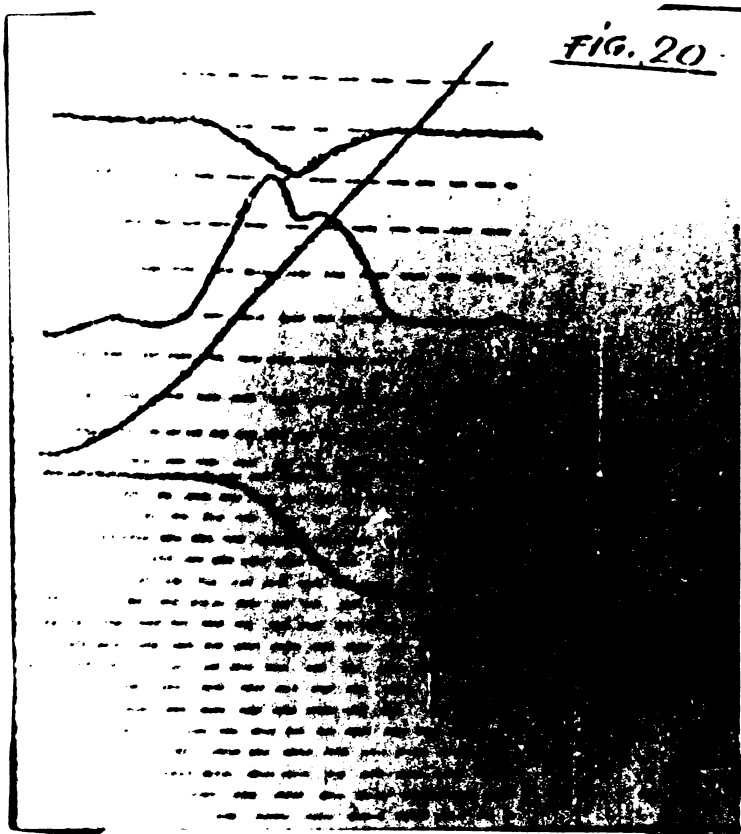
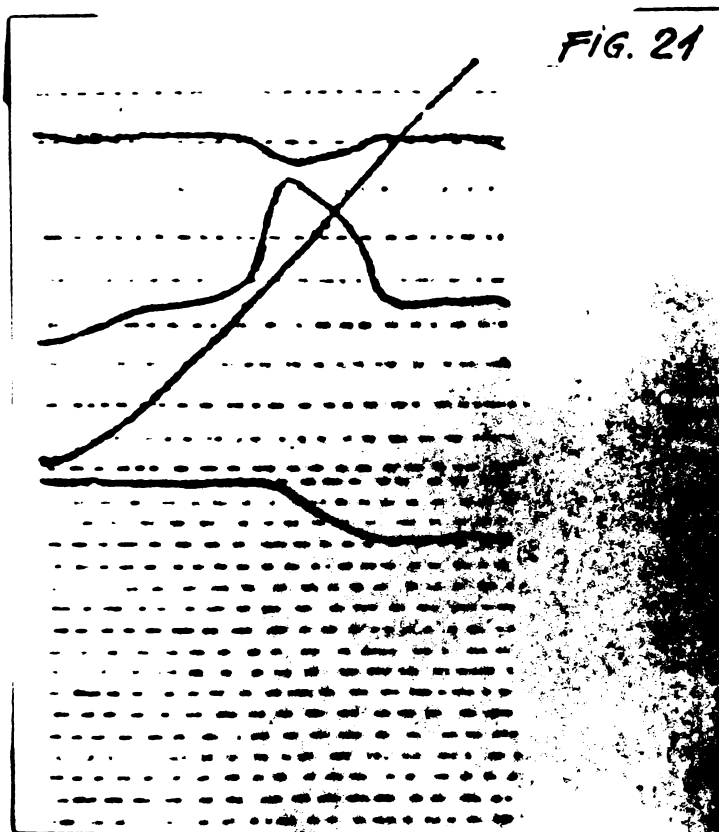


Fig. 21a Derivatograma unei probe de șist precalcinat la 900°C



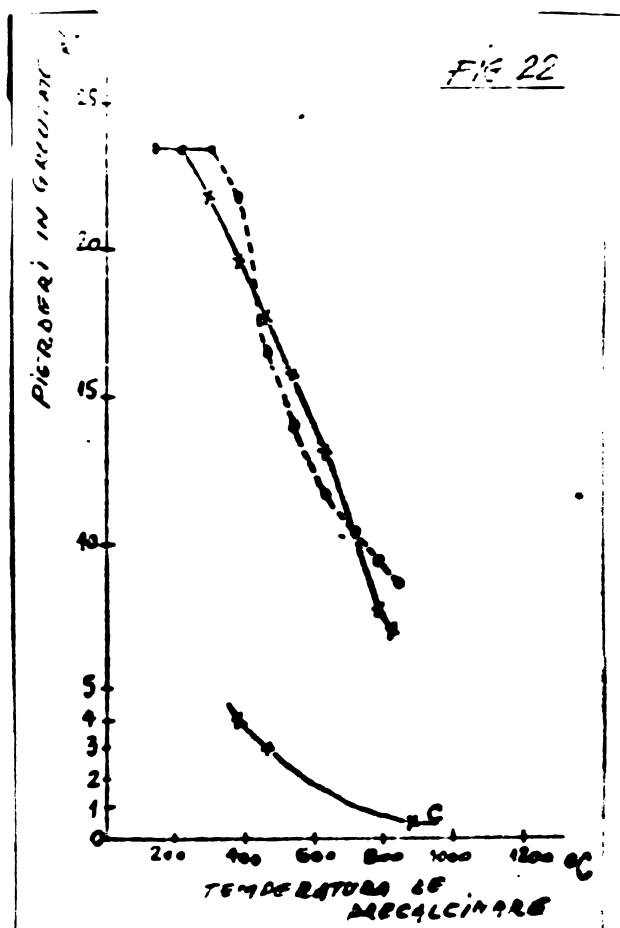
INSTITUTUL POLITEHNIC
BUCUREȘTI
FACULTATEA DE
INGINERIA PETROLULUI ȘI
GĂZILOR

După cum rezultă din termogramele prezentate, curbele TG prezintă discontinuități relativ mici, la temperaturi scăzute ceea ce corespunde eliminării umidității higroscopice a probelor. Aceste curbe nu permit distingerea procesului de combustie de cel al descompunerii fazelor minerale.

Curba ATD situată în întregime în domeniul exoterm, la probele precalcinate pînă la 300°C prezintă trei maxime distincte (la aproximativ 360°C, 450°C și 600°C) care corespund la arderea succesivă a componentelor combustibili din gîst. Creșterea temperaturii de precalcinare la 400°C, 500°C duce la diminuarea treptată pînă la dispariția primului maxim exoterm pentru ca peste aceste temperaturi și cel de al doilea maxim să prezinte o variație similară. De la 600°C curba ATD nu prezintă decît un singur maxim cu o poziție variabilă între 540°C și 600°C care diminuează treptat în intensitate, menținându-se însă și la 1050°C. Această evoluție a curbelor arată că primele două maxime se pot atribui componentelor distilabili, iar cel din urmă materialului cîrbunos original sau provenit printr-un proces de semicocsificare.

Pierderea totală de greutate (figura 22) a probelor în timpul analizei termice variază destul de regulat în funcție de temperatura de precalcinare.

Fig. 22.



Dependența pierderii totale de greutate a unor probe de gîst determinată prin analize termogravimetrică în funcție de temperatură și durata de precalcinare.

O = fără palier; X = cu palier de 15' la temperatură indicată; C = cu palier de 5 h la temperatură indicată.

Din datele prezentate rezultă că valorificarea integrală a puterii calorifice a gîstului necesită temperaturi de ardere ridicate. Scăderea rapidă a efectului exoterm în domeniul temperaturilor ridicate, în cursul analizei termice, arată că în masa materialului au loc procese endoterme, din care doar multizarea s-a evidențiat röntgenografic, cu toate că, evident acestora le preced transformările cunoscute (spinelizare) ale mineralelor argiloase.

Prelungirea cu mult a timpului de ardere duce la o epuizare mult mai completă a părții combustibile (figura 22 curba C), astfel la un palier de 5 ore deja la 600°C procentul de substanță organică nearsă este doar de 3%.

II. 2. 5. Concluzii

1.- Studiul röntgenografic și analiza termică a proceselor care au loc la arderea gîsturilor combustibile de la Anina a pus în evidență caracterul complex al acestora, ele constînd din combustia părții organice, descompunerea termică a unor faze minerale însoțitoare și formarea compuşilor caracteristicii transformării la temperaturi ridicate a mineralelor argiloase.

2.- Arderea completă a părții combustibile necesită fie temperaturi ridicate, fie o durată mai mare a perioadei de ardere.

3.- Comportarea la ardere a gîsturilor combustibile, precum și formarea unor compuşii valoroși din punct de vedere al rezistențelor mecanice (mult) indică ca o cale potrivită de valorificare a acestora, obținerea unor materiale refractare de tipul cărămizilor ușoare.

Valorile reduse ale plasticității, rezistenței în stare uscată și ale puterii liante confirmă aprecierea preliminară ca luate singur, gîstul nu poate prezenta proprietăți satisfăcătoare de fasonare, decît cu eventuala utilizare a unor agenți auxiliari de fasonare organici care ar ridica cheltuielile necesare și ar complica procesul tehnologic de obținere al unor produse termoizolante.

Evoluția cu temperatura a porozității aparente (după arderea la 1200°C epruvetele prezintă încă o porozitate aparentă de peste 37 %) arată că partea minerală a șistului este refractară și aportul său în obținerea rezistențelor mecanice după ardere pe baza vitrifierii proprii va fi probabil redus. De altfel, determinarea refractarității (I. T. = 1690°C) indică o valoare de ordinul de mărime al refractarelor de șamotă obișnuite, confirmând această apreciere.

S-a considerat de aceea, ca drept auxiliar de fasonare ar putea fi folosită argila de Botesti (o argilă cunoscută ca o argilă plastică, cu o bună capacitate liantă /2.3/ și care are avantajul de a fi în acelaș timp și refractară și cu un bun grad de vitrifiere la temperaturi de ardere relativ joase, /2.3/ putând servi drept fază liantă în urma procesului de ardere.

Comportarea complexă și eliminarea relativ dificilă a părții combustibile la ardere, permit aprecierea că nu se pot trage concluzii definitive privind acest aspect decât pe epruvete realizate din mase experimentale în condiții apropiate de cele de fabricație.

III. STUDII SI INCERCARI ASUPRA MASELOR REFRACTARE OBTINUTE DIN SIST DE ANINA SI ARGILA DE BOTEȘTI

III. 1. COMPORTARE LA FASONARE

In vederea studiului comportării la fasonare s-a pornit de la premisa că pentru îmbunătățirea comportării la fasonare a sistului se va utiliza un adaos de argilă de Botești. Acest adaos trebuie să fie suficient pentru a asigura masei bune proprietăți de fasonare și rezistențe suficiente după ardere, nefiind însă de dorit o proporție mare a argilei de Botești, care prin vitrifierea sa relativ ușoară ar putea mări mult compactitatea produselor micșorînd astfel proprietățile lor termoizolante.

In aceste condiții ca procedeu de fasonare se poate lua în considerare doar presarea semi-uscată, fasonarea plastică implicînd un conținut ridicat de argilă de Botești, un necesar de apă de fasonare ridicat ceea ce în ciuda productivității ar aduce dezavantaje serioase privind uscarea (consum de energie mărit, sensibilitate la uscare) cît și o lipsă de precizie a formei și dimensiunilor.

In acest scop s-a urmărit influența conținutului de umiditate și a proporției de adaos de argilă de Botești asupra densităților aparente și porozităților aparente ale probelor presate semiuscate. Ținînd seama de experiența și dotarea usuală a fabricilor de profil, ca și de faptul că nu se impune realizarea de produse compacte, presiunea de presare a fost menținută constantă la o valoare de 200 daN/cm^2 .

S-a realizat un număr de șapte mase experimentale cu un conținut de 10, 20, 25, 30, 40, 45 și 50% greutate argilă de Botești și respectiv de 90, 80, 75, 70, 60, 55, și 50 % sist de Anina avînd compozițiile granulometrice prezentate anterior. Dozarea meselor s-a făcut gravimetric, prin cîntărire cu o precizie de $\pm 0,05 \text{ g}$. Pentru fiecare compoziție s-au realizat mase de presare cu umidități de 4, 6, 8, 10 și 12%, omogenizarea probelor realizîndu-se prin mejarare timp de 20 minute și trecerea printr-o șită cu dimensiunea ochiurilor de 0,8 mm.

Presarea epruvetelor a fost făcută într-o matriță cilindrică de oțel, cu o presă hidrolică de laborator la o presiune de 200 daN/cm^2 . Epruvetele au avut $\phi = 35 \text{ mm}$ și $h = 35 \text{ mm}$. Pentru fiecare din masele și umiditățile prevăzute s-au realizat cîte 2

epruvete pentru cazurile în care valorile determinate se prezentat -
diferențe $\pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ la densitatea aparentă sau peste 1% la po-
rozitatea aparentă s-au repetat probele perechi pînă la obținerea
unei bune concordanțe. Rezultatele prezentate sînt mediile celor
două epruvete. Probele presate au fost uscate într-o etuvă de la-
borator la 110°C iar densitatea lor aparentă în stare uscată a
fost determinată prin măsurare și cîntărire cu precizia de $\pm 0,01 \text{ g}$.

III. 1. 1. Porozitatea aparentă a probelor în stare
uscate a fost determinată prin calcul - determinarea prin absorbția
de apă fiind exclusă datorită conținutului de argilă, iar absorbția
unui solvent organic (toluen, xilen, etc.) putînd da complicații
prin dizolvarea unor componente din partea bituminoasă a șistului.
Principiul calculului e fost următorul :

Cunoscînd densitățile reale (picnometrice) ale argilei
și ale șistului.

$$\begin{cases} \rho_{\text{argilă}} = 2,58 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{\text{șist}} = 2,18 \text{ g/cm}^3 \end{cases}$$

densitatea reală a unui amestec de 100 g. de argilă cușist va fi
pentru o compactitate de 100%.

$$\rho_r = \frac{100}{\frac{\% \text{ argilă}}{2,58} + \frac{\% \text{ șist}}{2,18}}$$

iar porozitatea totală a epruvetei uscate de densitate aparentă
 ρ_{ap} este egală cu porozitatea sa aparentă și are valoarea :

$$P_t = P_a = \frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} 100 \%$$

Astfel, densitățile reale (teoretice) pentru o compactitate
de 100% sînt pentru masele experimentale:

T A B E L U L 10

Nr	% șist	% argilă	Densitatea reală (teoretic) la compao- nasei Arina Potestî titatea de 100% g/cm ³
1	90	10	2,21
2	80	20	2,25
3	75	25	2,27
4	70	30	2,29
5	60	40	2,32
6	55	45	2,34
7	50	50	2,36

Dependența densităților aparente ale epruvetelor uscate, după presare, de umiditatea masei de presare este prezentată în figura 23. În figura 24 este prezentată porozitatea aparentă a probelor uscate în funcție de umiditatea la presare, iar în figura 25 este prezentată dependența porozității aparente în stare uscată de conținutul de orgilă de Botțești al masei, pentru diferitele umidități ale maselor de presare.

Figura 23

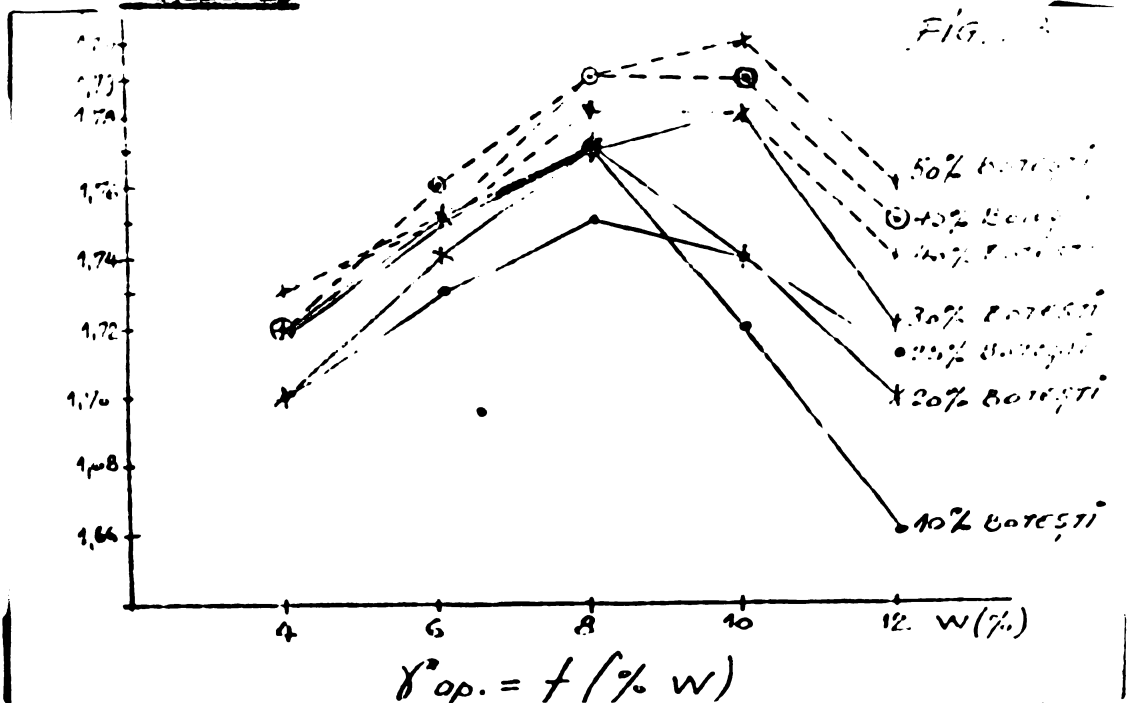
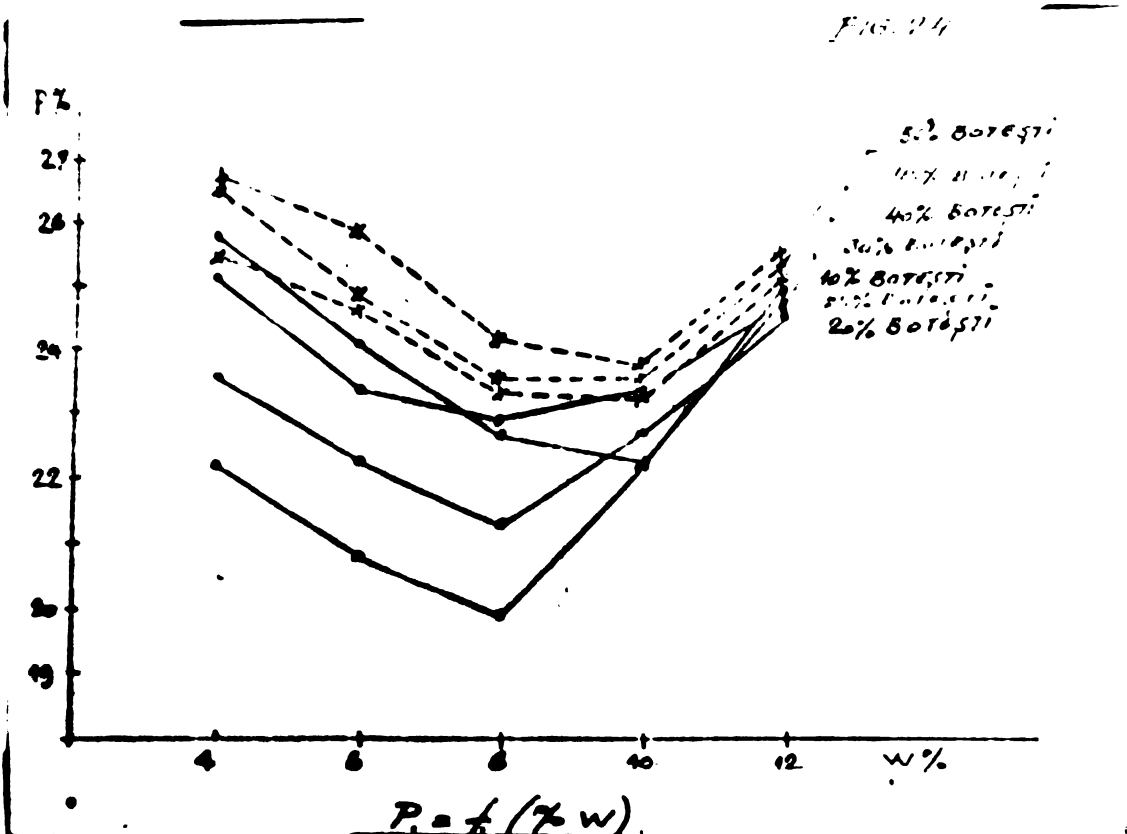
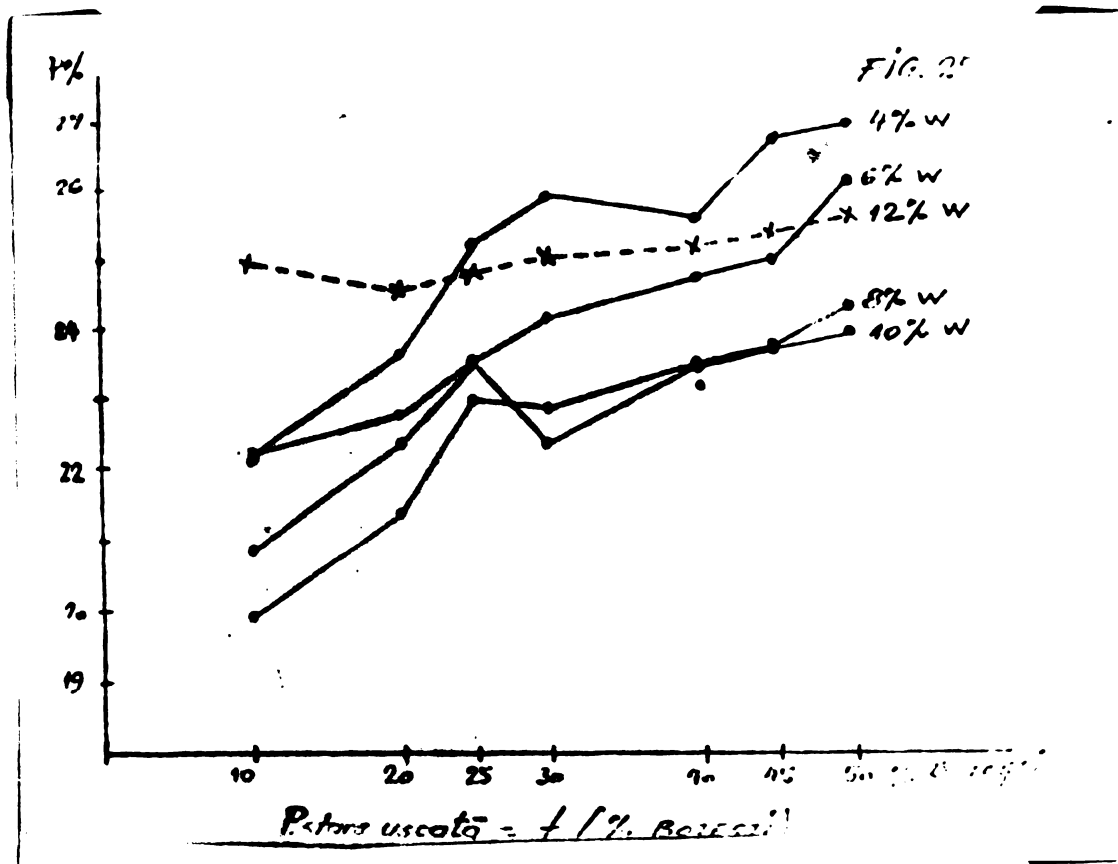


Figura 24



TEHNOLOGIA
INDUSTRIEI CENTRALE

FIGURA 25



Variația densităților în stare uscată în funcție de umiditatea de presare (fig.23) prezintă în general valori maxime în domeniul umidității de 8-10% - ceea ce indică o compactizare mai bună în acest domeniu. Pentru același conținut de umiditate de presare densitățile aparente în stare uscată prezintă valori în general crescînde cu conținutul de argilă de Botești.

Nu se poate însă trage concluzia absolută că, creșterea densităților aparente în funcție de conținutul de argilă de Botești indică o compactitate mai ridicată a probelor, deoarece densitatea reală a argilei este sensibil mai ridicată decît a gîstului ($\rho_{arg.} = 2.58 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{gîst} = 2.18 \text{ g/cm}^3$) și creșterea densității reale datorită schimbării de compoziție poate acoperi variațiile de densitate aparentă datorită compactizării diferite.

Datele privind variația porozității aparente în funcție de umiditatea de presare (fig.24) sînt mai concludente deoarece porozitatea aparentă fiind exprimată în % volum, este independentă de densitatea materialului. După cum rezultă din datele reprezentate, porozitățile aparente prezintă un minim în domeniul 8-10% umiditate, indicînd de asemenea o compactizare mai bună la aceste umidități.

Se vede însă că creșterea conținutului de argilă de Botegști duce în general la o mărire a porozității aparente a probelor uscate ceea ce se poate atribui faptului că un conținut sporit de argilă de Botegști prin finețea și plasticitatea sa ridicată ar necesita un plus de apă de fasonare. Pentru un conținut constant de apă de fasonare măririle conținutului de argilă de Botegști duce la o scădere relativă a capacității de fasonare de aici la creșterea porozității mai ales la umidități scăzute.

Dependența porozităților aparente în stare uscată de conținutul de argilă de Botegști al maselor, pentru diverse umidități de presare (fig.25.) ilustrează mai clar acest aspect. La umidități de presare scăzute, porozitatea aparentă crește cu conținutul de argilă de Botegști care provoacă o „insuficiență” a apei de fasonare - (umiditățile de 4, 6 și chiar 8%). La umidități mai ridicate (W = 10 și 12%) acest efect se manifestă mult mai puțin - porozitățile obținute la diferite adosuri de argilă de Botegști fiind aproape constante (variațiile fiind în general sub 1%), adică în limita abaterilor experimentale.

Fiind seama de faptul că în general la toate masele s-a văzut o compactizare mai intensă în domeniul de umiditate 8-10% s-au presat în condiții identice (P = 200 daN/cm², umiditate = 8%) din unele mase experimentale cu $\phi = 35$ mm, h = 35 mm, pe care după uscare la 110°C pînă la greutatea constantă, s-a încercat rezistența la compresie în stare uscată. S-a folosit o presă de încercări tip „TABA” de 2500 kgf, adaptată pentru încercări la compresie. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 11, valorile fiind media a cîte 5 determinări.

TABELUL 11

Număr	% argilă Botegști	% șist Anina	T compresie în stare uscată kg/cm ²
1	10	90	55,20
2	20	80	52,50
3	30	70	50,88
4	40	60	39,64
5	50	50	40,86

După cum rezultă din datele prezentate în tabelul 11 rezistențele sînt mai mari la conținutul mai ridicat de șist, la aceasta fiind posibilă o contribuție a componentei bituminose din șist după încălzirea la 110°C. Rezistențele obținute sînt cu

și după ardere s-au calculat pierderile la calcinare, conform :

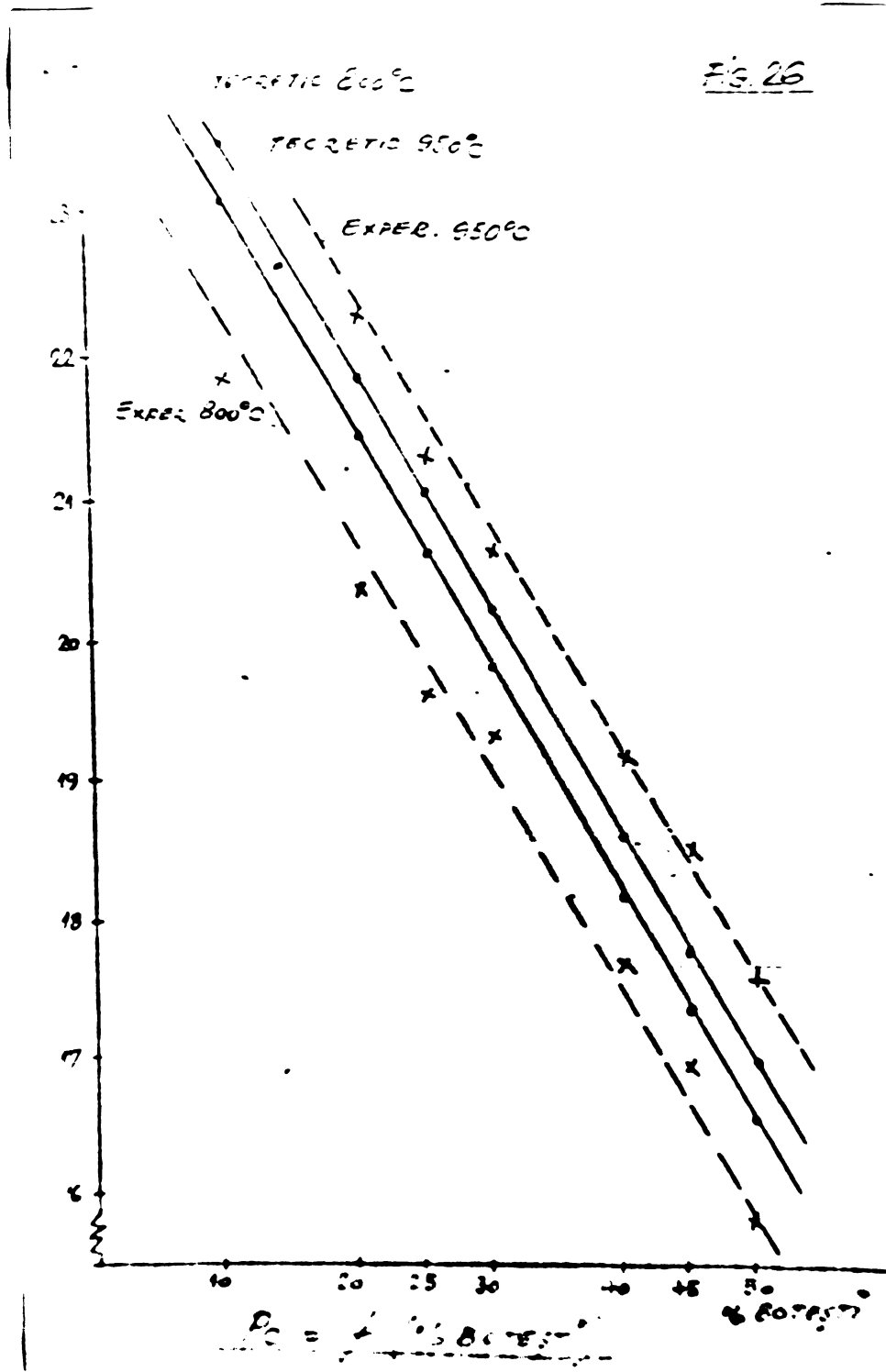
$$P.C. = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100\%$$

in care : P.C. = pierdere la calcinare în %

G_1 = greutatea epruvetei uscate

G_2 = greutatea epruvetei arse

Figura 26.



In fig.26 sînt reprezentate pierderile la calcinare ale maselor experimentale in funcție de conținutul de argilă de Botest, la temperaturile de ardere de 800°C și 950°C după curba de ardere menționată. Pentru comparație pe figură sînt reprezentate pierderile la calcinare teoretice la temperaturile menționate, calculele din pierderile la calcinare determinate pentru șistul de Anina și pentru argila de Botest, conform:

$$P.C._{800} = P.C.(argilă)_{800} \cdot \% \text{ argilă} + P.C.(șist)_{800} \cdot \% \text{ șist}$$

$$P.C._{950} = P.C.(argilă)_{950} \cdot \% \text{ argilă} + P.C.(șist)_{950} \cdot \% \text{ șist}$$

După cum reiese din datele prezentate, pierderile la calcinare determinate experimental variază aproximativ linear în funcție de conținutul de argilă respectiv șist, conform așteptărilor. Se observă însă că valorile pierderilor la calcinare pentru temperatura de 800°C sînt toate mai mici decît valorile teoretice pentru arderea completă, ceea ce indică după aprecierea noastră la curba de ardere folosită, pînă la temperatura de 800°C, că arderea componentelor combustibile nu este completă. Valorile pierderilor la calcinare pentru temperatura de 950°C sînt toate mai mari decît valorile calculate ceea ce indică după aprecierea noastră că arderea componentelor combustibile este completă la această temperatură, valorile constant mai mari găsite, experimental datorîndu-se unei anumite higroscopicități a probelor uscate.

Pentru a urmări influența dimensiunii epruvetelor, s-au ars pînă la 950°C, după aceeași curbă de ardere, epruvete cilindrice cu $h/\phi = 50$ mm prelevate din masele experimentale după metoda descrisă anterior. După ardere, greutatea indică o ardere incompletă a părții combustibile, confirmată prin existența unui miez de culoare închisă vizibilă la secționarea epruvetelor.

Modificarea regimului de ardere la un timp de încălzire 12 ore, palier 2 ore la 950°C și răcire (naturală) 12 ore a permis arderea completă a părții combustibile.

Aceasta arată, pe deoparte că produse cu grosimi de 5-6 cm, pot fi arse după o asemenea curbă de ardere, realizată curent în cuptoarele industriale esmeră și tunel din industria ceramicii de construcții, iar pe de altă parte că la realizarea unor produse cu dimensiuni mari este necesară testarea prealabilă a regimului de ardere minim necesar pentru eliminarea completă a părții combustibile.

III. 2. 2. Comportarea la ardere a maselor

Din punctul de vedere urmărit: realizarea unor produse

refractare ușoară cu proprietăți termoizolante, ar fi de dorit ca arderea să ducă la obținerea unei porozități cât mai mari și în același timp, la obținerea unor rezistențe mecanice bune. Soluția finală nu poate fi decât un compromis pentru cazul maselor experimentale studiate, deoarece evident porozitatea ridicată și rezistențele mecanice ridicate sînt proprietăți antagoniste depinzînd de gradul de vitrifiere (compactizare) realizat prin ardere. Pornind de la porozitatea aparentă a probelor uscate, porozitatea va crește pînă la o anumită temperatură ca urmare a eliminării apei de constituție a argilei de Botestți și a arderii componentelor combustibile din șistul de Anina. Această temperatură poate fi aproxiată la oc. 950°C cînd pierderile la calcinare își ating maximul și cînd, după cum s-a arătat anterior, argila de Botestți nu prezintă o vitrifiere semnificativă. Pe de altă parte, vitrificarea argilei de Botestți devine însemnată (chiar dacă nu completă) de la temperatura de 1100°C aceasta reprezentînd temperatura la care argila poate aduce un spor însemnat de rezistență, fiind de asemenea și temperatura maximă de utilizare prevăzută pentru produsele refractare termoizolante siliceoaluminoase conform STAS 3512-79.

S-a considerat util, pe baza acestor considerații să se determine indicii de compactitate și epruvetelor din masele experimentale realizate prin presare semiuscată, cu umiditate de 8%, la presiune de presare de 200 daN/cm², după arderea epruvetelor la temperaturile de 950°C și 1100°C. Regimul de ardere a fost :

- încălzire pînă la temperatura maximă 12 ore
- palier 2 ore
- răcire (naturală) 12 ore

Absorbția de apă a probelor a fost determinată prin fierbere, densitatea aparentă prin cîntărire hidrostatică în apă, conform STAS 125-73, porozitatea aparentă a probelor fiind calculată conform :

$$P_a \% = a \% \cdot \rho_{sp}$$

în care :

P_a = porozitatea aparentă

$a \%$ = absorbția de apă

ρ_{sp} = densitatea aparentă

În figura 27 sînt prezentate porozitățile aparente ale epruvetelor în funcție de conținutul de argilă de Botestți al maselor experimentale arse la 950°C, iar în figura 28 porozitățile aparente ale epruvetelor arse la 1100°C, în funcție de conținutul de argilă de Botestți al maselor experimentale.

FIGURE 27.

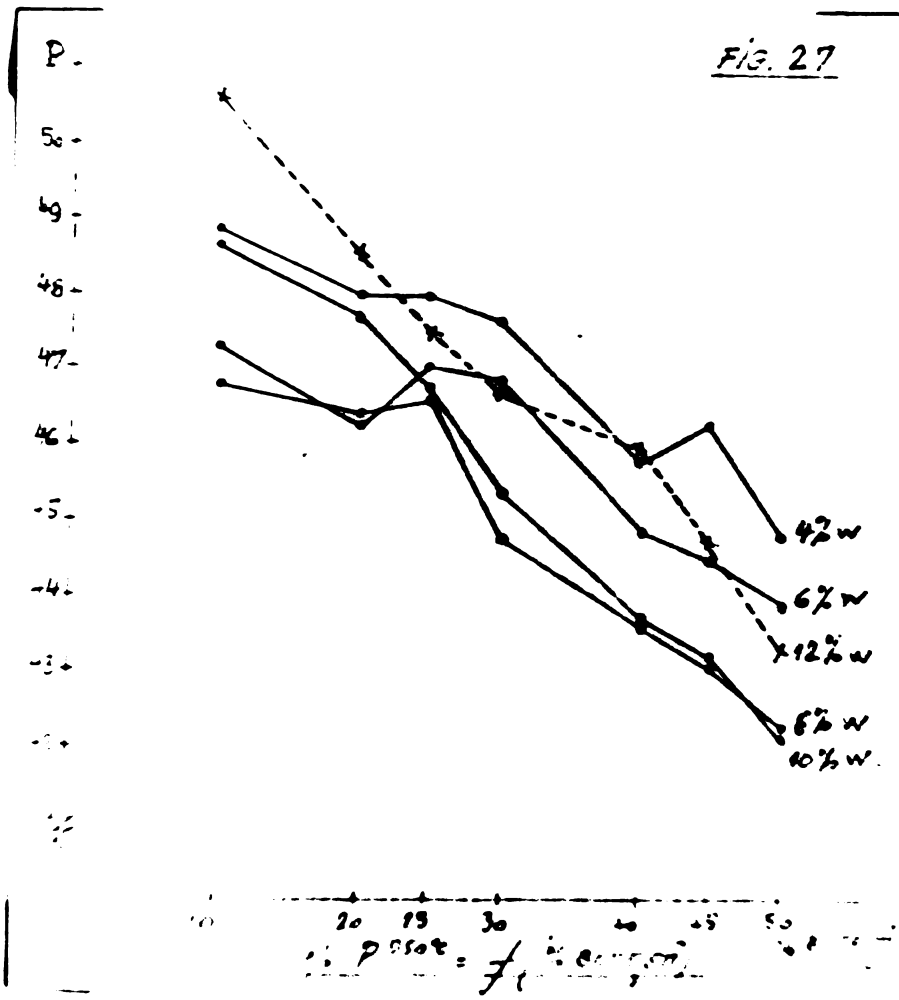
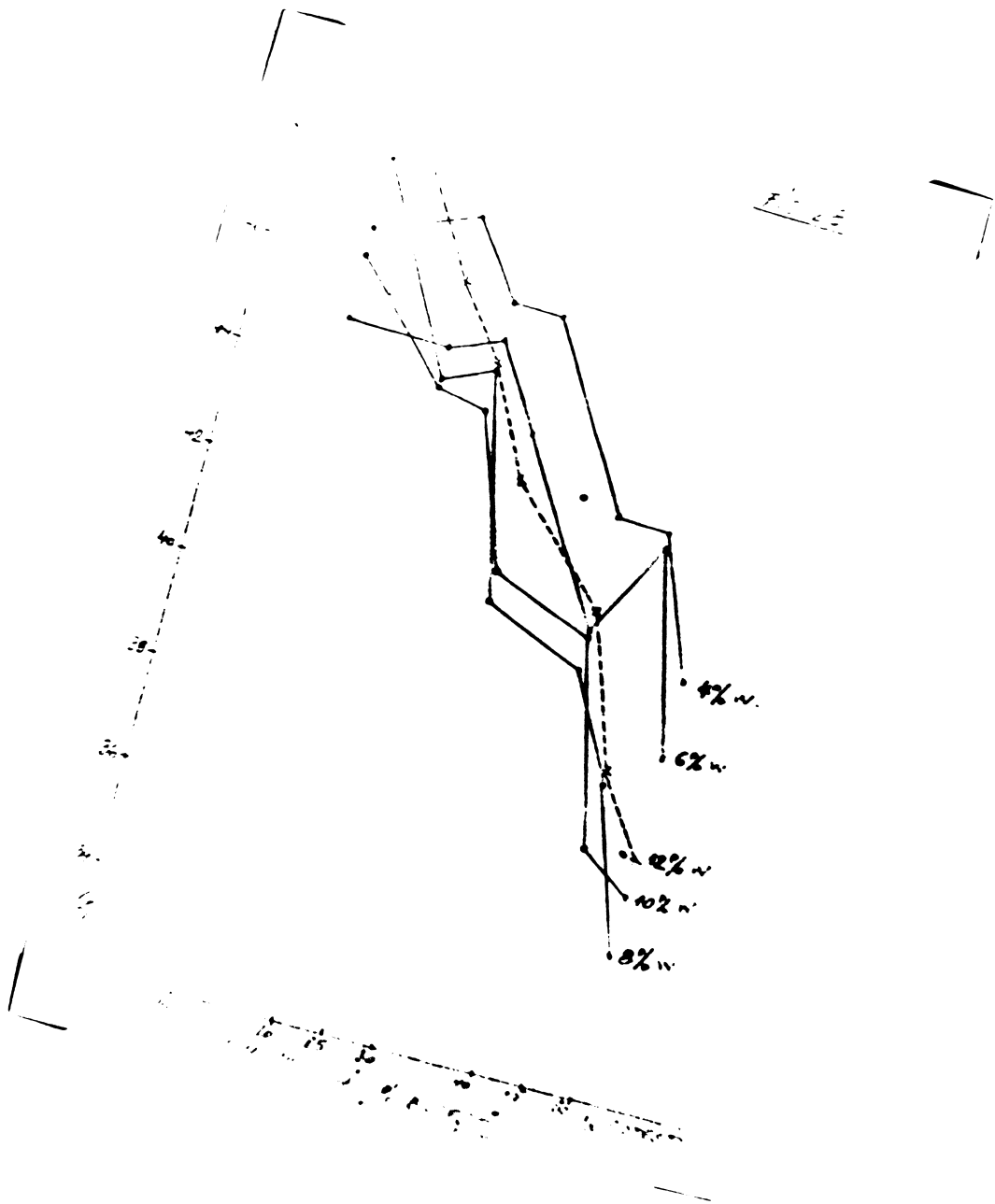
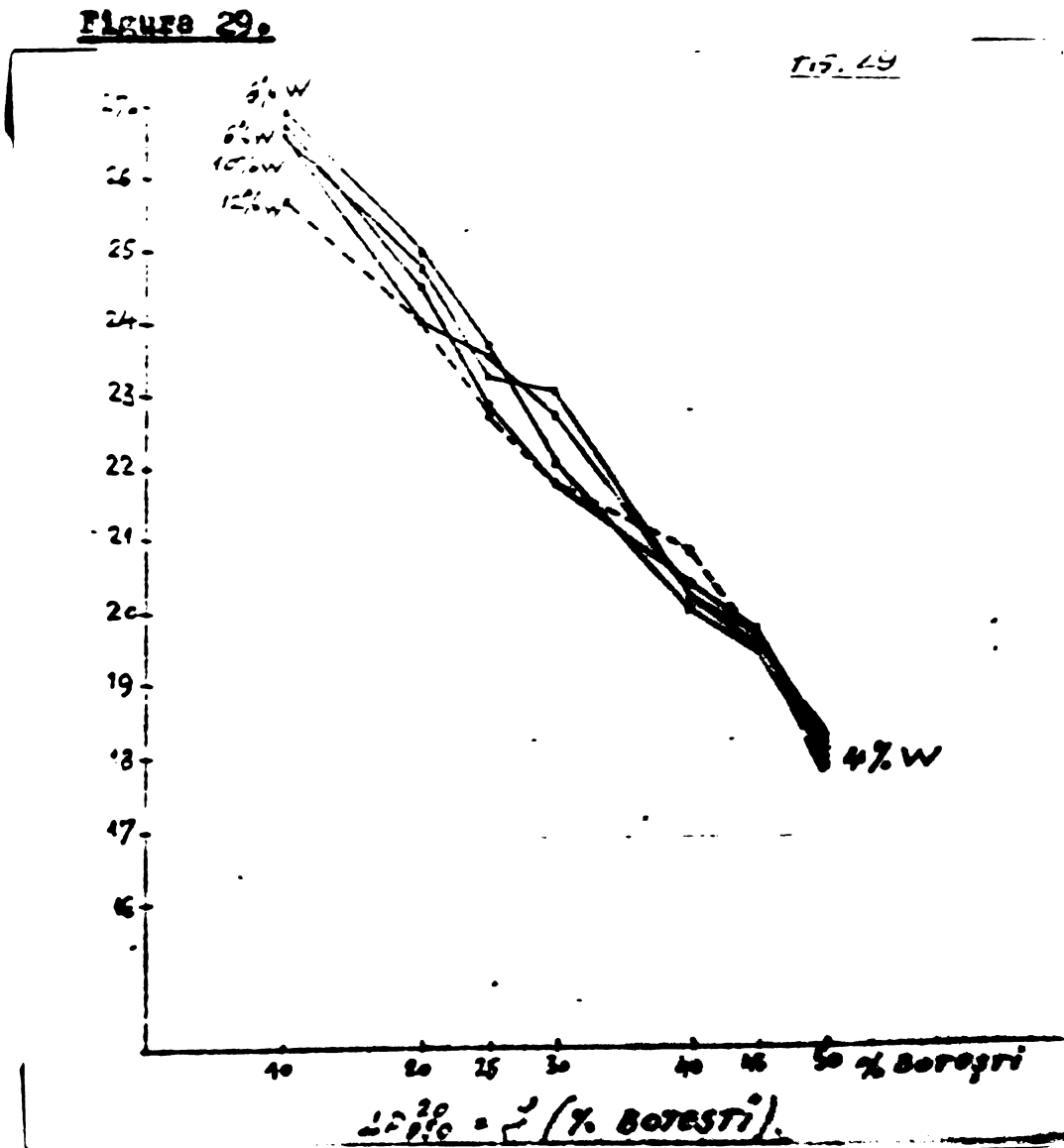


Figure 22.



După cum rezultă din datele prezentate în figura 27 porozitatea aparentă scade cu creșterea conținutului de argilă Botești al maselor pentru toate umiditățile de fasonare, ceea ce de asemenea pledează pentru menținerea proporției de argilă Botești la cantitatea minimă necesară pentru o bună comportare la fasonare și obținerea unor rezistențe suficiente. O comportare asemănătoare, dar la valori absolute mai mici ale porozităților aparente, se constată și la epruvetele arse la 1100°C (fig. 28). Se observă în plus că scăderea porozității aparente cu creșterea conținutului de argilă Botești e mai rapidă deoarece este explicabil având în vedere că la 1100°C argila de Botești se vitrifică într-un grad avansat.

În fig. 29 sînt prezentate creșterile porozității aparente de la acea în stare uscată la acea a epruvetelor arse la 950°C ($P_{20}^{950} = P_{950} - P_{20}^{(3)}$) în funcție de conținutul de argilă de Botești al maselor experimentale și de umiditatea de presare).

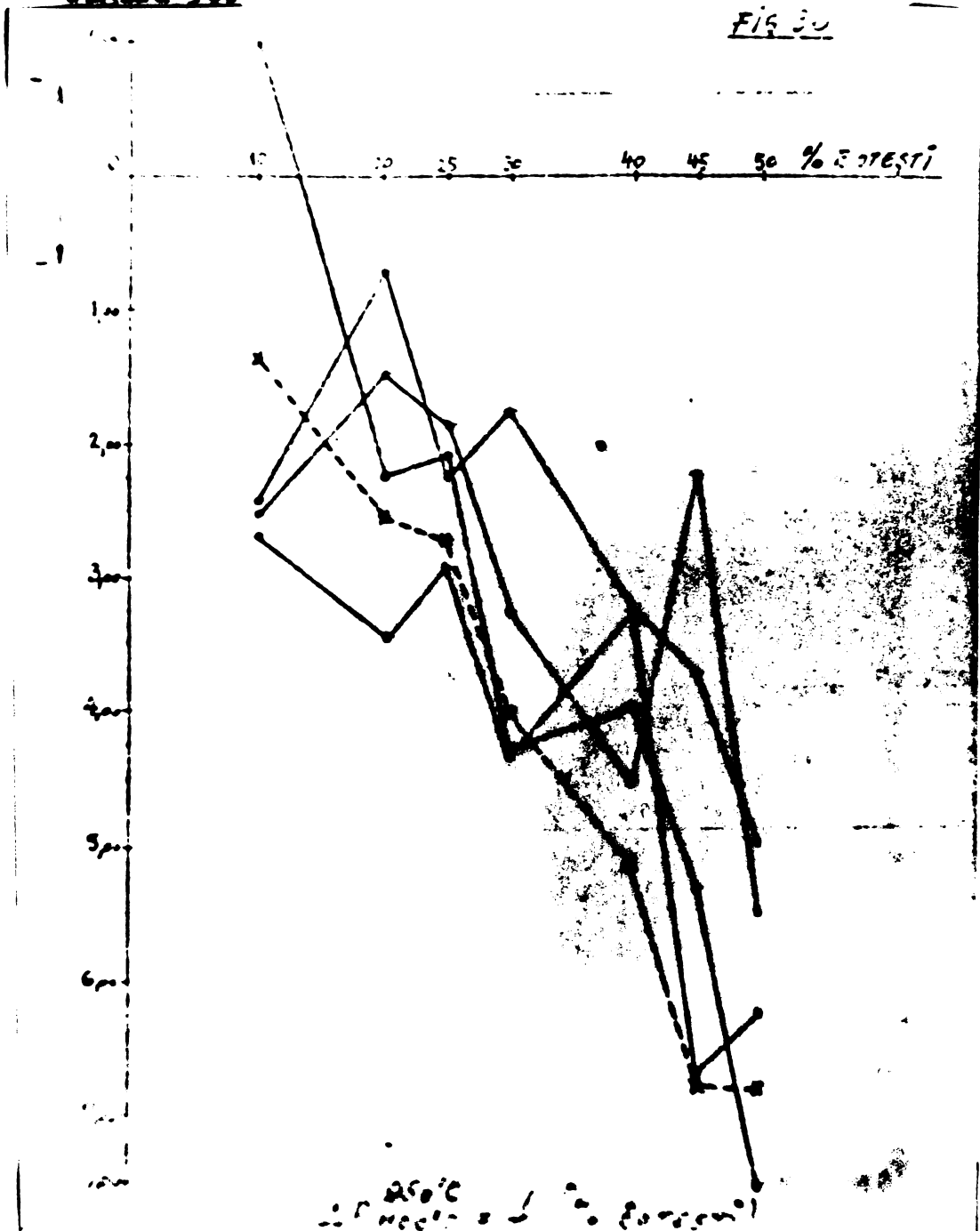


Conform datelor prezentate în diagramă se vede că practic, creșterea de porozitate obținută prin arderea la 950°C este independentă de apa de fasonare și scade cu creșterea conținutului argilei

de Botesti, confirmind mai clar datele prezentate in fig.27 si concluziile trase pe baza acestora.

Avind in vedere ca arderea la 1100°C pentru a vetrifica argila de Botesti si a mari rezistentele mecanice va duce la scaderea porozitatilor aparente fata de cele obtinute prin arderea la 950°C in fig.30 s-a reprezentat scaderea porozitatilor aparente ale maselor experimentale de la temperatura de ardere de 950°C la aceea de 1100°C ($P_{1100}^{950} = P_{950} - P_{1100}$) in functie de continutul de argila de Botesti al maselor. Se observa ca scaderea porozitatilor aparente de la temperatura de ardere de 950°C la aceea de 1100°C este cu atat mai accentuata cu cit proportia de argila de Botesti a masei este mai ridicata ceea ce este normal tinind seama de faptul ca argila de Botesti este compozenta vitrificabila la aceasta temperatura.

Figura 30.

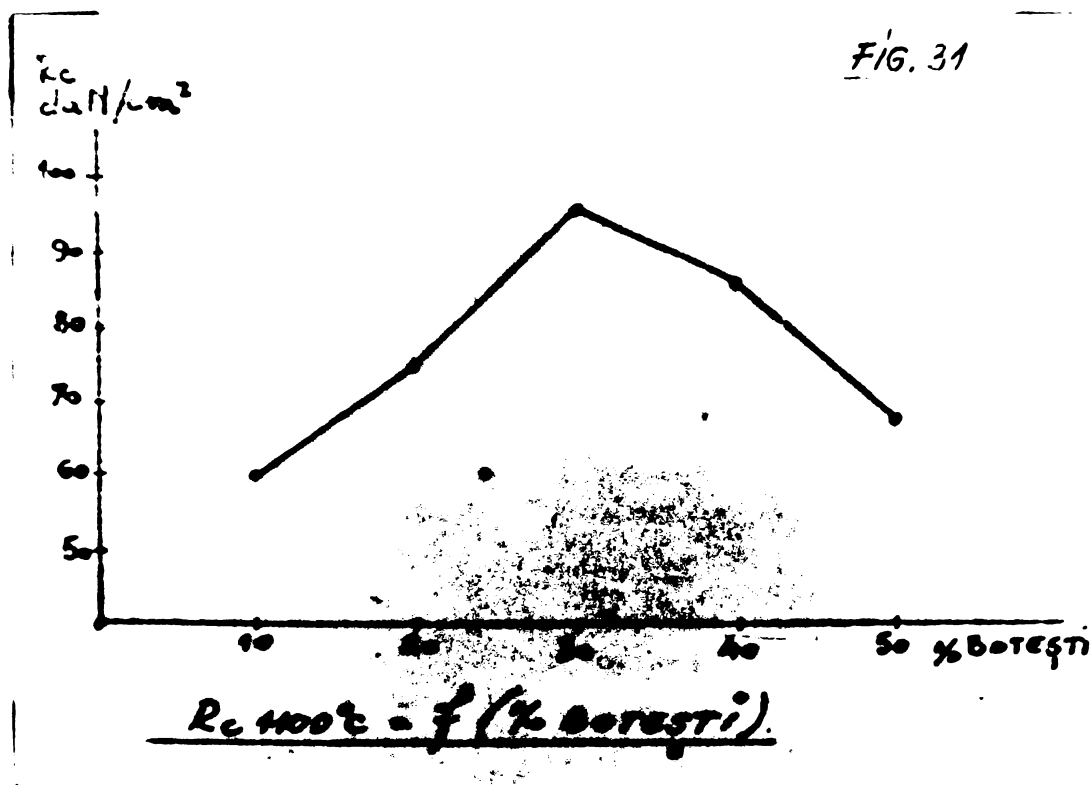


III. 2. 3. Rezistențele mecanice ale maselor.

Pentru a stabili conținutul de argilă de Botestți la care dispunerea acesteia ca liant față de granulele de șist prezintă un caracter optim din punct de vedere textural s-a considerat utilă urmărirea influenței conținutului de argilă de Botestți asupra rezistențelor mecanice ale maselor.

Din masele experimentale conținând proporțiile de 10, 20, 30, 40, 50% gr. argilă de Botestți s-au preparat epruvete cilindrice pentru încercarea rezistenței la compresiune având $h/\phi = 35$ mm, prin presarea maselor cu umiditate 8% la o presiune de 200 daN/cm^2 la o presă hidraulică de laborator. După uscare la 110°C într-o etuvă termoreglabilă, epruvetele au fost supuse arderii, la temperatura de 1100°C , după regimul de ardere descris în încercările precedente. După răcire, suprafețele epruvetelor au fost rectificat cu ajutorul unor discuri abrazive, pentru a deveni plan paralele. Încercarea rezistenței la rupere prin compresiune s-a efectuat pe o presă de încercări tip "TEBA" Timișoara de 2500 kgf, adaptată și pentru încercări la compresiune. Rezultatele, prezentate în fig. 31 sînt media a cîte 8 epruvete din fiecare masă.

Figura 31.



După cum rezultă din datele reprezentate în fig.31 masa cu conținut de 30% argilă de Botesti și 70% șist prezintă un maxim clar al rezistenței la compresiune față de celelalte compoziții, iar valoarea medie obținută este superioară valorilor prevăzute în standarde pentru produsele termoizolatoare. Acest fapt, împreună cu comportarea optimă la fasonare a aceleiaș mase indică după aprecierea noastră că proporția de 30% argilă de Botesti este cantitatea necesară realizării unei pelicule liante de grosime optimă în jurul granulelor neplastice și mai refractare de șist de Anina.

Pe epruvete confecționate din masa experimentală cu 30% argilă de Botesti în aceleași condiții de umiditate și presiune, s-au încercat conform STAS 126-77 și rezistențele la compresiune după arderea la 950°C. Rezistența la compresiune (media încercărilor pe 10 epruvete) a fost de $\sigma_0 = 52,5 \text{ daN/cm}^2$.

III. 3. CONCLUZII

Studiul comportării la fasonare a maselor experimentale în funcție de conținutul de argilă de Botesti liantă și de umiditatea de fasonare, arată că efectul optim de comportare se realizează în domeniul de umiditate de 8-10% și pînă la un conținut de cca. 30% argilă de Botesti, pentru o presiune de presare de 200 daN/cm².

Studiul comportării la ardere a maselor experimentale arată că mărirea proporției de argilă de Botesti duce la o creștere a compactizării datorită vitrifierii sale și la o scădere a porozității nefiind deci recomandabilă decît pînă la conținut necesar asigurării nivelului corespunzător al proprietăților de fasonare și al rezistențelor mecanice în stare arsă.

Rezistențele mecanice ale epruvetelor din diferitele mase, arse la 1100°C, prezintă un maxim pentru masele cu 30 % argilă de Botesti.

Pe baza acestor considerente se reține ca optimă masa cu compoziția de 30% argilă de Botesti + 70% șist de Anina, fasonată prin presare semisecată la o umiditate de 8% și la o presiune de presare de 200 daN/cm², care va fi utilizată pentru realizarea unui lot experimental de produse în condiții de fabrică.

IV. OPTINEREA REFRACTARELOR USOARE DIN SIST DE ANINA SI ARGILA LA BOTESTI IN CONDITII INDUSTRIALE

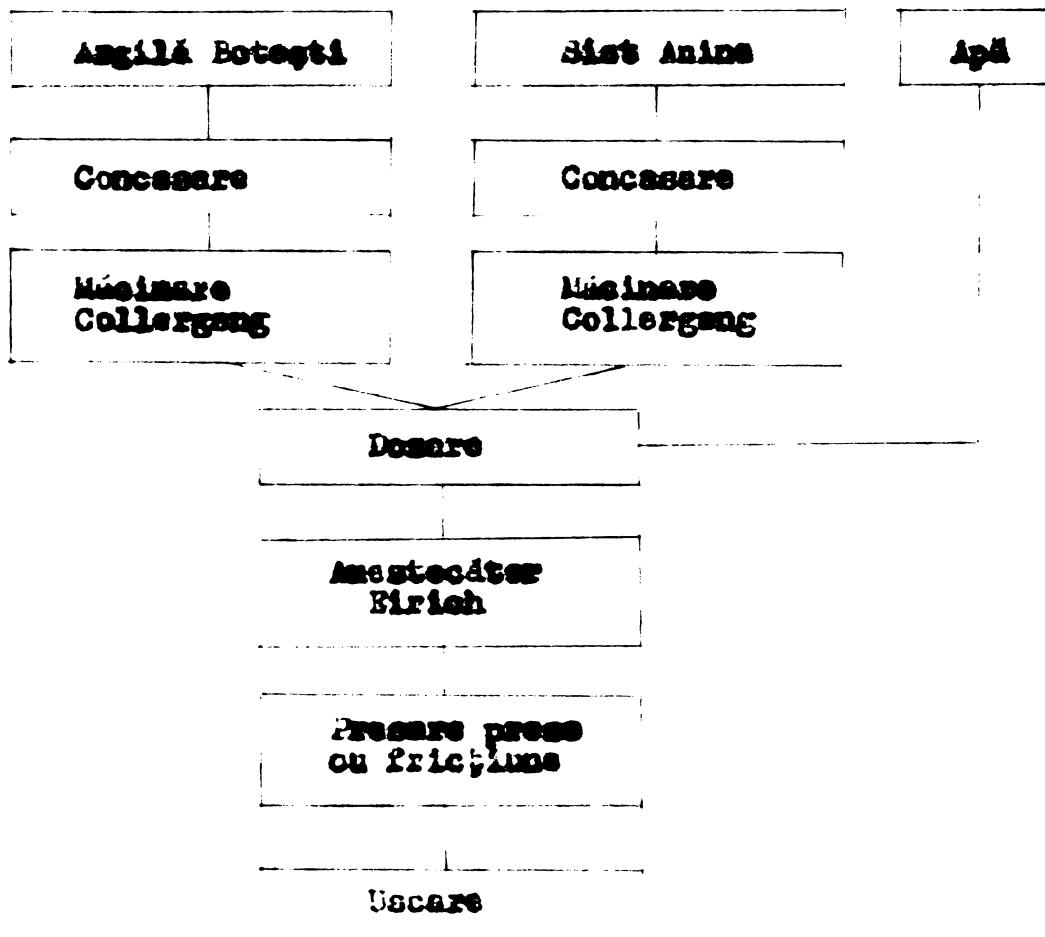
Rezultatele obținute în laborator su permit transpunerea la scară industrială a fabricării cărămizilor refractare de tip ușor.

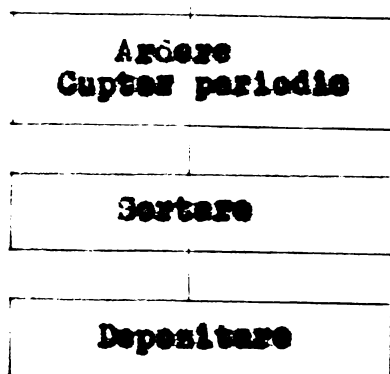
IV. 1. Tehnologia de fabricație aleasă a fost adaptată la condițiile existente la întreprinderea de produse refractare " Unirea " din Ig-Jiu, unde s-a executat un prim lot experimental de 10 tone (4000 buc) cărămizi normale (240 x 115 x 63 mm).

Procesul tehnologic adoptat (procedeul semiuscat) s-a realizat în condițiile întreprinderii, fără modificări esențiale ale tehnologiei existente,

Produsele au fost obținute conform schemei de operații reprezentate în figura 31.a.

Fig.31.a.





Parametrii tehnologici aleși, corespunzător fiecărei operații au fost stabiliți pe baza unui studiu amănunțit, al fiecărei faze, urmărind transpunerea cât mai fidelă a condițiilor stabilite în laborator, la scară industrială.

Încercările executate au permis obținerea produsului în condițiile de mai jos:

Argila de Botești și șistul de Anina au fost concasate în stare uscată pînă la dimensiuni sub 50 mm cu ajutorul unui concasor cu falci, apoi materialele au fost mărunțite separat într-un collegang pînă la o finete sub 5 mm. pentru șistul bituminos, sub 3 mm pentru argila de Botești.

Amestecarea argilei cu șistul s-a făcut într-un malaxor de tip Eirich după dozarea prealabilă corespunzătoare la 30% argilă Botești, 70% șist bituminos de Anina și 8 % apă raportată la total material uscat.

Timpul de amestecare total a fost de 20 minute. Masa omogenizată a fost apoi granulată prin trecerea peste o sită cu dimensiunea ochiurilor de 0,5 mm. după care prin intermediul unui transportor cu role și a unui elevator vertical cu cupe a fost trecută în buncărul de alimentare al preselor.

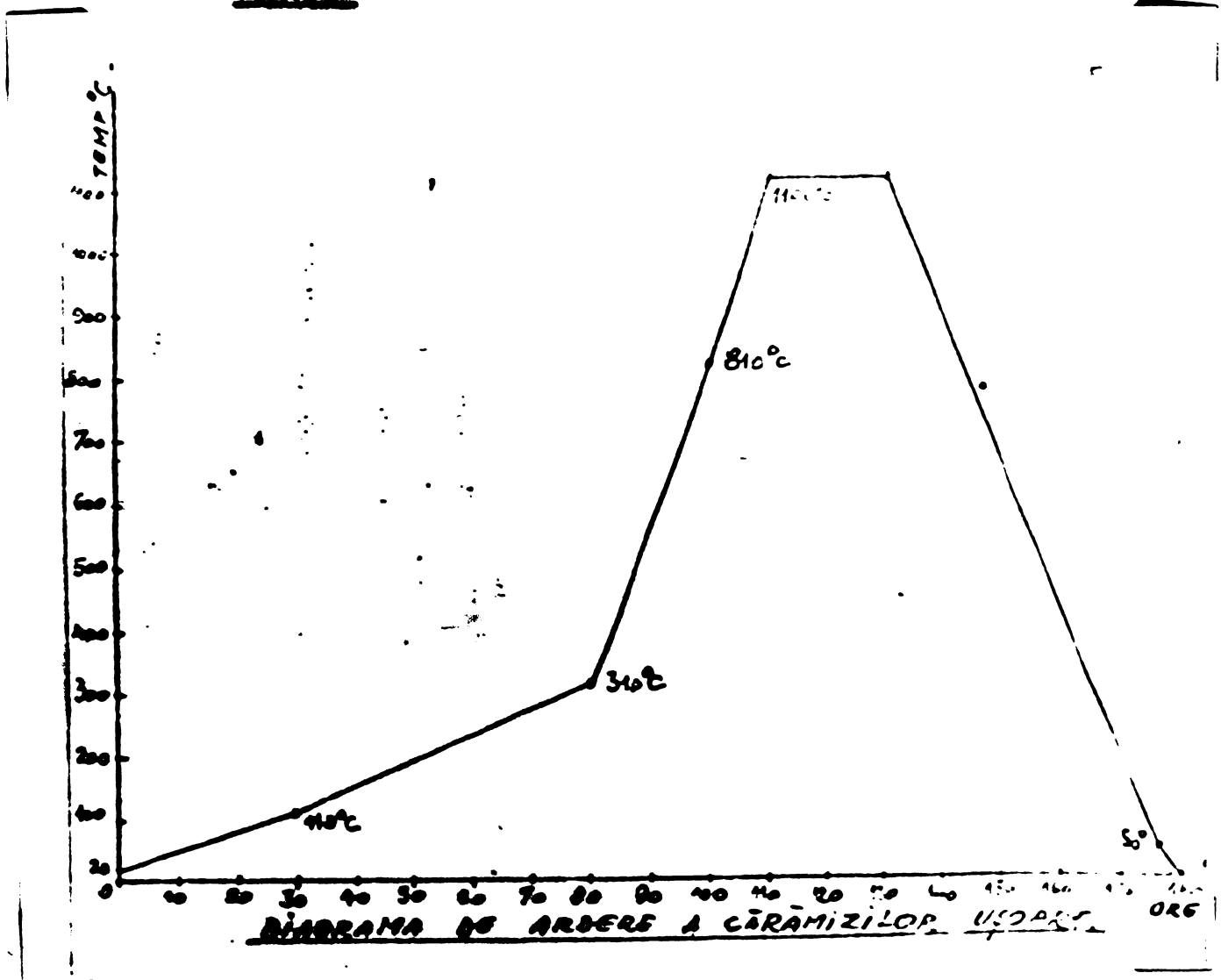
Presarea s-a efectuat la o presiune specifică de 200 daN/cm² prin intermediul unor prese cu iziștine, în două etape, urmărindu-se astfel evitarea unor stratificări.

Procesul tehnologic de fabricație a cărămizilor termoizolante prin procedul semisec de la fabrica din Tg.Jiu nu prevede faza de uscare a semifabricatelor, acestea trecînd direct la faza de ardere.

În consecință nici cărămizile din lotul experimental nu au fost în prealabil uscate și au fost introduse în cuptorul periodic unde curba de ardere prevede o durată relativ lungă de preîncălzire, care asigură totodată și eliminarea umidității din produse.

Cuptorul utilizat a fost un cuptor periodic cu camere cu flacără întoarsă, încălzirea efectuându-se cu bombastibil gazos. Arderea s-a efectuat cu aportul caloric al pistului carbonos la o temperatură de 1100°C , după curba din figura 32.

Fig. 32.



IV. 2. Utilizarea puterii calorifice a șistului de Anina în elaborarea produselor refractare

Calculul simplu de bilanț termic arată că necesarul de calorii pentru arderea produselor fasonate crude reprezintă căldura necesară pentru evaporarea și încălzirea apei higroscopice, căldura necesară pentru încălzirea materialului la temperatura de regim și pentru asigurarea desfășurării reacțiilor endoterme și deasemeni pentru acoperirea pierderilor de căldură a cuptorului (aproximate la 30% după datele de exploatare a cuptoarelor dela întreprinderea din Tîrgu Jiu) este de 550 kcal/kg, respectiv 1860 kcal/buc. (greutatea unei cărămizi arse este de 3,4 kg.).

Luând în considerare puterea calorifică medie de 1000 kcal/kg a șistului, rezultă că la un conținut de 70% șist în cărămida crudă, necesarul de calorii este asigurat integral, rezultând și un excedent caloric de 150 kcal/kg, respectiv 540 kcal/buc, care se elimină din cuptor prin tiraj forțat și se utilizează la uscarea produselor.

Rezultă deci o folosire eficientă a proprietăților combustibile ale șistului de Anina, care asigură întregul necesar de calorii pentru arderea produsului avînd și un excedent de calorii folosit la uscare.

IV. 3. Comportarea la ardere a produselor a fost satisfăcătoare, în urma sortării a rezultat un procentaj de oca. 6% rebut provenit aproape în exclusivitate din cauze manipulărilor defectoase.

Pe o serie de probe prelevate din produsele obținute, au fost determinate compoziția chimică și proprietățile fizico-ceramice,

Absorbția de apă, densitatea aparentă și porozitatea aparentă au fost determinate conform STAS 125-73, iar rezistența la compresie conform STAS 126-77,

Refractaritatea s-a determinat în conformitate cu prevederile STAS 124-64, rezistența la înălire sub sarcină conform STAS 128-75, iar conductivitatea termică după STAS 5912-71.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 12.

TABELUL 12

Compoziția chimică		
	Fe ₂ O ₃	9,64 %
	Al ₂ O ₃	32,38 %
	SiO ₂	55,44 %
	CaO	0,56 %
	MgO	1,88 %
	P.C.	0,24 %

Proprietăți	U/M	Valori
1.- Absorbția de apă	%	28,2
2.- Densitatea aparentă	g/cm ³	1,48
3.- Porozitatea aparentă	%	41,8
4.- Rezistența la compresie	daN/cm ²	55
5.- Refracteritate	°C	1690
6.- Temperatura începutului de deformări sub sarcină	°C	1150
7.- Conductivitatea termică la 800°C	kcal/m ^{°C} h	0,68

Valorile obținute concordă cu cele realizate în faza de laborator.

Se remarcă încadrarea produsului în condițiile impuse de STAS 130-76 privind clasificarea produselor refractare, produsul fiind refractar ușor (refracteritate 1690°C și porozitate 41,8%).

Față de STAS-ul 3512/2-79 privind produsele refractare termoizolatoare silico-aluminoase, fasonate prin presare, unele caracteristici fizice și mecanice ale produsului sînt ușor depășite, (densitatea aparentă și conductivitatea termică) ceea ce conduce la concluzia că este necesar să se acționeze asupra tehnologiei în vederea creșterii porozității produsului.

IV. 4. Difractogramele RI fig.33 executate pe probe prelevate din produse arse la 1100°C, 1200°C și 1230°C relevă un grad de multitudine care crește cu ridicarea temperaturii de ardere.

La temperaturi mai joase (1100°C) au fost identificați mulțul alături de cuarț și cristobalit. Nu se pun în evidență alte componente chiar la creșterea temperaturii pînă la 1230°C.

V. TESTAREA REFRACTARELOR OBTINUTE IN CONDIȚII

DE EXPLOATARE

V. 1. După încercările ȘMS la care au fost supuse cărămizile refractare obținute în condiții industriale, acestea au fost testate în exploatare la întreprinderea constructoare de Mașini Reșița prin înzidire în cuptoarele de tratament termic tip semiaufă cu vatra mobilă și cu perete deflector între arzător și vatră.

Combustibilul utilizat a fost gazul metan.

Temperaturile de regim au fost 500-900°C. Fiecare cuptor are două vetre mobile care se introduc prin intermitență.

Vetrele pe care se așează piesele supuse tratamentului, sub formă de vagonetei sînt introduse în cuptor unde se mențin 10-20 ore, după care se scot, se răcesc introducîndu-se în același timp vatra cu a doua încărcătură.

V. 2. Cărămizile au fost înzidite după cum urmează :

V. 2. 1. La captușeala de uzură și izolație termică a unei vetre mobile de 8 m² aparținînd cuptorului orizontal Nr.2.

V. 2. 2. La înzidirea unei porțiuni din peretele deflector (cca.6 m²) a cuptorului de detensionare.

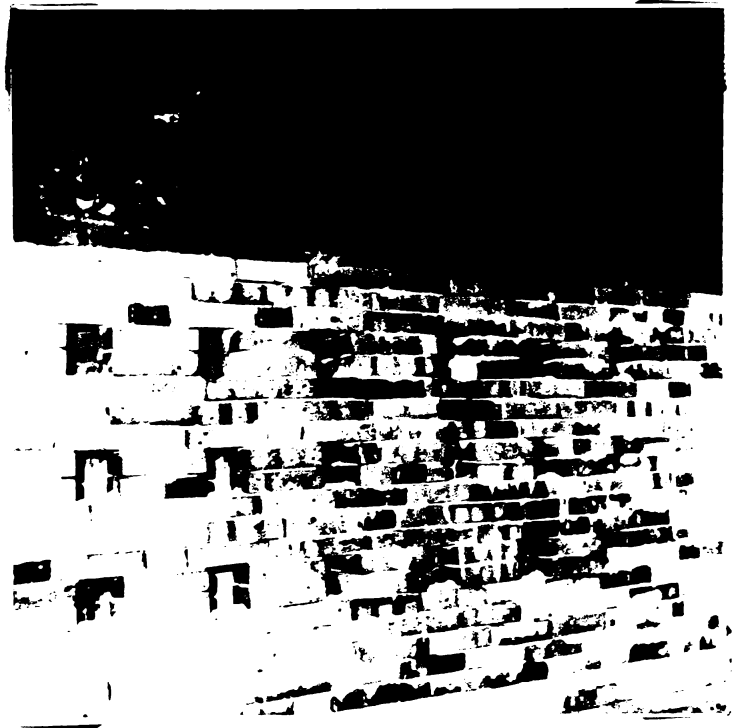
Durata totală a testelor a fost de 24 luni.

V. 3. Pe parcursul exploatării cuptoarelor au fost făcute observații după cum urmează:

V. 3. 1. După 140 cicluri încălzire-răcire, porțiunea din peretele deflector și vatra mobilă, prezintă o comportare foarte bună (foto 1 și 2).



Foto.1. Porțiunea de vatră mobilă parțial încărcată cu piese pentru recobacere după 140 de cicluri.



**Foto.2. Porțiunea din peretele deflector al cup-
torului cu vatră mobilă după 140 cicluri.**

**V. 3. 2. După 262 de cicluri încălzire-răcire, efectuate
într-o perioadă de 11 luni de exploatare, se constată aceeași com-
portare foarte bună. (foto 3, 4 și 5).**



**Foto 3. Porțiune din peretele deflector după 262
cicluri.**

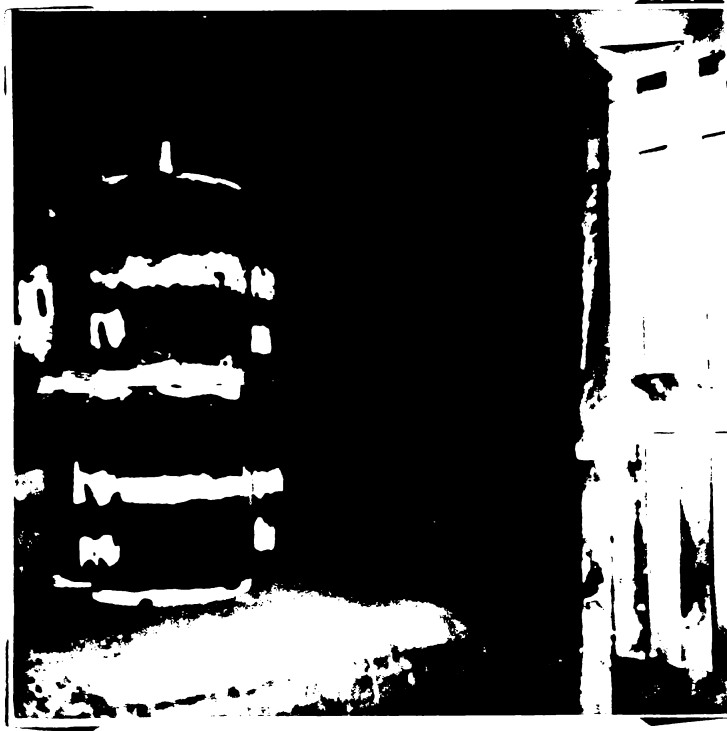


Foto 4. Porțiune din vederea mobilă după 262 cicluri.



Foto 5. Vedere parțială captorului cu vederea mobilă, după 262 cicluri.

V. 4. Nu se remarcă fisuri sau crăpături care apar de regulă după oca. 6 luni de exploatare, în vetre mobile cu cărămizi de șmotă RC 69. În plus se remarcă o rezistență la uzură mecanică bună a vetrei mobile. Pe porțiunea din peretele deflector înșidită cu cărămizi termoizolatoare, nu se constată umflări, exfolieri sau fisuri.

În aceste condiții durata de exploatare a cuptoarelor a fost prelungită cu încă 8 luni, astfel încât după un număr de 374 de cicluri încălzire-răcire (foto 6) vatra mobilă a fost rezidată.



Foto 6. Vatră mobilă după 374 cicluri înainte de rezidare.

Este de menționat că necesitatea rezidării a apărut ca urmare a deteriorărilor mecanice, cauzate de operațiunile de încărcare-descărcare a unor piese grele din oțel, executate cu podul rulant.

V. 4. 1. După cum rezultă din nota de constatare încheiată pentru perioada 8.II.1978 - 25.VIII.1979 - cărămizile încercate nu au prezentat fisuri sau exfolieri având o bună rezistență la șocuri termice și refractaritate corespunzătoare.

De asemenea durabilitatea ridicată a acestei sidării, se datorește și unei bune rezistențe mecanice, rezidarea impunându-se numai ca urmare a loviturilor la manipularea pieselor.

In ceea ce privește comportarea în exploatare a peretelui deflector acesta se prezenta la 18.II.1980, după 24 luni de la insidire (469 cicluri parcurse) într-o stare foarte bună din toate punctele de vedere, fără fisuri, umflături sau exfolieri, lucru care a determinat menținerea în continuare în exploatare a peretelui.

V. 5. In concluzie deci se poate aprecia comportarea superioară a cărămizilor din șist bituminos în raport cu produsele din șamotă RC 69 la construcția vetrelor mobile și a pereților deflectorilor și cuptoarelor de tratamente termice în sensul că ele prezintă o durabilitate mult mai mare, ca urmare a unor bune rezistențe la șoc termic și chiar la uzură mecanică.

VI. CONCLUZII GENERALE

VI. 1. Studiul röntgenografie și analize termică a proceselor care au loc la arderea șisturilor combustibile de la Anina, au pus în evidență caracterul complex al acestora, ele constând din combustia părții organice, descompunerea termică a unor faze minerale însoțitoare și formarea compușilor caracteristici transformărilor la temperaturi ridicate a mineralelor argiloase.

Arderea completă a părții combustibile necesită fie temperaturi ridicate, fie o durată mai mare a perioadei de ardere.

Comportarea la ardere a șisturilor combustibile, precum și formarea unor compuși valoroși din punct de vedere al rezistențelor mecanice (mult) indică ca o cale potrivită de valorificare a acestora - obținerea unor materiale refractare de tipul cărămizilor ușoare.

VI. 2. Studiul compartării la fasonare a maselor experimentale în funcție de conținutul de argilă de Botesti lăsată și de umiditatea de fasonare, arată că efectul optim de comportare se realizează în domeniul de umiditate de 8-10% și până la un conținut de cea. 30% argilă de Botesti, pentru o presiune de presare de 200 daN/cm².

Rezistențele mecanice ale epruvetelor din diferitele mase arse la 1100°C, prezintă un maxim pentru masele cu 30 % argilă de Botesti.

Pe baza acestor considerații se reține ca optimă masa cu compoziția de 30% argilă de Botesti + 70% șist de Anina fasonată prin presare semiuscată, la o umiditate de 8% și la o presiune de presare de 200 daN/cm², care a fost utilizată pentru realizarea lotului experimental de produse în condiții de fabrică.

VI. 3. Exploatarea industrială a demonstrat comportarea superioară a cărămizilor din șist bituminos de Anina în raport cu produsele din șanetă EC 69, la construcția vetrelor mobile și a pereților deflectori ai cuptoarelor de tratamente termice, în sensul că ele prezintă o durabilitate mult mai mare, ce urmare a unor bune rezistențe la șoc termic și chiar la uzură mecanică.

VI. 4. In scopul calculării eficienței economice rezultate ca urmare a utilizării produselor refractare ușoare pe bază de șist, au fost comparate într-o primă fază elementele de preț de cost ale acestuia cu cele înregistrate la fabricarea cărămizilor arse EC 69 normale în condițiile aceleiași unități economice. (Intreprinderea din Reșița).

T A B E L U L 13

Nr. crt.	Elemente preț cost	Cărămizi arse EC 69 normale		Cărămizi ușoare din șist Anina	
		P.U. consum lei/t kg/t.		P.U. consum lei/t kg/t.	
1.-	Cărămizi crude	553	1077	595,58	405 1070 433,35
2.-	Materiale directe			1,14	1,14
3.-	Combustibil			8,29	0,52
4.-	Energie electrică			0,57	0,57
5.-	Retribuție directă			19,71	19,71
6.-	Impozit șant			7,14	7,14
7.-	Cheltuieli utilaj			44,86	44,86
8.-	Chelt. gen. fabric.			29,43	29,43
9.-	Chelt. gen. intrep.			13,71	13,71
10.	Rebuturi			5,14	5,14
11.	Total costuri			725,57	555,57
12.	Preț vânzare			830	

După cum rezultă din elementele prezentate în tabelul 13, prețul de cost total al cărămizilor ușoare din șist de Anina este mai redus cu 170 lei/tonă față de cărămizile arse EC 69 normale. Reducerea este realizată în special pe baza costurilor cărămizilor crude și anume prin eliminarea șanotei necesare la fabricarea produselor EC 69 precum și a prețurilor mai mici a argilei de Botestă și a șistului de Anina față de argila de Suncuiuș.

Deasemeni se remarcă o reducere aproape completă a consumului de combustibil necesar arderii.

Aceste fiind înglobat în șistul cărbunos de Anina, oferă chiar un excedent termic utilizabil pentru uscarea produselor de 150 kcal/kg.

Intr-o fază următoare mai trebuie avute în vedere și considerentele de ordin calitativ al produsului care permit

utilizarea lui pe durate de timp (număr de cicluri) duble în raport cu refractarele de șamotă RC 69. (vezi concluziile Cap.V).

Avându-se în vedere dublarea duratei în exploatare se poate deci conta pe reducerea la jumătate a costurilor și în plus pe diminuarea cheltuielilor ocazionate de executarea zidăriei precum și a timpilor de stagnare a cuptoarelor cauzate de demolarea, refacerea, uscarea și condiționarea zidăriei refractare.

Dacă la considerentele economice enumerate mai sus, mai adăugăm și faptul că materiile prime, argila de Botești, respectiv șistul de Anina, constituie resurse naturale locale (Județul Timiș respectiv județul Caraș Severin) cu utilizări actuale relativ restrinse rezultă în mod evident necesitatea valorificării lor.

VI. 5. În concluzie considerăm că utilizarea șistului cărbunos de Anina, al cărui conținut energetic, permite realizarea unui produs refractar ușor de tip "șamotă fără șamotă" și fără consum al vreunui alt combustibil, conduce la valorificarea superioară a zăcămintelor existente, răspunzând în contextul actual al penuriei energetice mondiale, sarcinilor trasate de către conducerea de partid și de stat,

BIBLIOGRAFIE

1. V.Cocheci - Bazele tehnologiei chimice
Vol. II Inst.Politehnic „Traian
Vuia” Timisoara 1979.
2. R.Abramovici și
M.Ensche - Revista Construcțiilor și a Materiale-
lor de Construcții Nr.4 1969
pag. 200 - 203.
3. E.Lungu și
H.Păganșu - Revista Materialelor de Construcții
Nr.1 1976 Vol.6 pag. 51 - 53.
4. S.Solacolu - Chimia fizică a silicaților tehnici.
Ed.tehnică București 1968.
5. R.Dinescu - Bazele, tehnologiei ceramicii și
refractarelor.Ed.tehnică București
1966.
6. M.Barosi, F.Hammer - Materiale refractare și pentru
S.Farcaș, S.Pereș construcția cuptoarelor. Ed.Tehnică
Budapesta 1971.
7. J.Zlitenovici - Tehnica 1956 Nr.11 S.1700 - 1705.
8. Métraï I. - Îmbunătățirea indicilor tehnico-econo-
mici ai ardării cărămizilor prin întro-
ducerea combustibilului în masa de ma-
terii prime. Revista materiale de cons-
trucții nr.9 pag. 505 - 511.
9. Russel H.W. - I.A.C.S. 1935 Nr.1 pag. 1 - 3
10. Jehriete H.H și
Dahn K.D. - Conductibilitatea termică a cărămizilor
refractare ușoare de gasetă în diferite
game. Archiv fur das Eisenhüttenwesen,
R.F.Germania 40 Nr.1 ianuarie 1969 pag.
41 - 45.
11. Keller D. - "Technical Bul" 1954 Nr.53 pag. 35 - 39.

12. **M.A. Lurie și V.P. Goncareenco** - Produse de refractare ușoare pentru cuptoarele industriale. Moscova "Metalurgia" 1974.
13. **Lehnhäuser W.** - Sprechsaal für Keram Glas. am Silic. W 63-6 1966.
14. **D. Becharescu, F. Marx, I. Menessy, T. Serafin și F. Winter.** - Studii asupra gîsturilor cîrbutoase de Anina. Revista Materiale de Construcții Nr.2/1980 Vol.10 pag. 88-90.
15. **I.A. Olinovski și I.A. Saratov** - "Ogneupori" 1964 Nr.2 pag. 89 - 90.
16. **V.I. Sinkin** - "Ogneupori" 1963 Nr.12 pag. 543 - 545.
17. **M.A. Rabinovici** - "Ogneupori" 1962 Nr.6 pag. 248 - 250.
18. **A.A. Pirogov și V.P. Rakina** - "Ogneupori" 1954 Nr.4 pag. 195 - 197.
19. **A.A. Pirogov** - "Ogneupori" 1936 Nr.5 pag. 260-262.
20. **A.A. Pirogov** - Materiale refractare și superrefractare ușoare. Horcov O.N.T.I. 1936 pag. 55.
21. **A.A. Pirogov** - Tehnologia ceramicii și ai materialelor refractare. Sub redacția P.F.M. Budnicov Ed. Gostrelizdat, 1962 pag. 707.
22. **A.A. Pirogov, A.I. Beison și L.P. Vilcom** - "Ogneupori" 1938 nr.7 pag. 1286 - 1288.
23. **D.N. Poluboiarinov și E.V. Mireliubova** - "Ogneupori" 1948 nr.10 pag. 435 - 437.
24. **M.S. Kamenioini** - "Ogneupori" 1958 nr.6 pag. 284 - 286.
25. **M.A. Rabinovici I.V. Grigoriev I.G. Ulifski și alții.** - "Ogneupori" 1964 nr.7 pag. 296 -299.

26. I.S. Zosulin
A.M. Abromevici și
V.I. Cocinar - "Ogneupori" 1961 nr.12 pag. 560-562.
27. M.A.Rabinovici și
N.F.Frenin - "Ogneupori" 1966 Nr.3 pag.13.
28. A.A.Muhin,
R.S.Milsenco
R.N.Goldinova și
alții. - "Ogneupori" 1969 nr. 10 pag.1
29. I.A.Fain, S.P.Kamenetki - "Ogneupori" 1970 nr. 2 pag. 3
M.A.Rabinovici și alții
30. I.A.Fain, S.P.Kamenetki - "Ogneupori" 1970 nr.10 pag.10-11
D.I. Iurvik
31. I.S.Kainarsti,
M.Dinas - "Metalurgia" 1961 pag. 469
32. E.R.Slavgorodkaia
S.T.Radoenke
V.N.Odrinski - "Ogneupori" 1964 nr.4 pag.151-153
33. M.A.Rabinovici
N.M.Baslovici - "Ogneupori" 1968 nr.5 pag. 6.
34. I.A.Fain, M.A.Rabinovici- "Ogneupori" 1968 nr.1 pag.5.
S.P.Kamenetki și alții.
35. M.A.Rabinovici - "Ogneupori" 1962 nr.6 pag.248-250.
36. A.A.Pirogov,V.P.Pekina - "Ogneupori" 1970 nr.5 pag.36
M.M.Mirokian și alții
37. M.A.Rabinovici,
N.V.Grigoriev ,
L.I.Krigan și
alții - "Ogneupori" 1969 nr.5 pag.5-7
38. A.G.Belogradov - "Ogneupori" 1970 nr.11 pag. 13-14.
39. M.A.Rabinovici
A.I.Jecikov - "Ogneupori" 1965 nr.6 pag.42-44

40. V.D.Tigler
L.L.Konetski - "Ogneupori" 1962 nr.3 pag. 116, 117.
41. M.A.Rabinovici
K.M.Avsintin - "Ogneupori" 1967 nr.6 pag. 26 - 27.
42. L.A.Tihonova
E.A.Fedorova - "Ogneupori" 1966 nr.6 pag. 59 - 61.
43. V.D.Tigler
A.V.Stovbar - "Ogneupori" 1968 nr.7 pag. 56 - 58.
44. M.A.Rabinovici
I.V.Grigoariev
I.D.Karaseva - "Ogneupori" 1970 nr.5 pag. 14 - 15.
45. V.D.Tigler
A.A.Eltiseva
B.E.Pindrik - "Ogneupori" 1960 nr.7 pag. 299.
46. I.S.Kainarski
A.N.Goda - "Ogneupori" 1963 nr.5 pag. 218 - 219.
47. K.A.Krasotin,
D.B.Minicov
V.L.Vinogradova
și alții - "Ogneupori" 1970 nr.8 pag.5
48. I.S.Kainarski
A.N.Goda - "Ogneupori" 1965 nr.9 pag.32 .
49. I.V.Konetski
P.S.Miligenko - "Ogneupori" 1969 nr.6 pag. 3-5.
50. A.A.Piragov
M.M.Mihokian
V.V.Prinacenko - "Ogneupori" 1970 nr.11 pag.52.
51. S.S.Bobkin,
I.M.Dancian
M.L.Bogdanovskia - "Ogneupori" 1962 nr.8 pag. 351-352.
52. I.I.Gusman
G.A.Sarova - "Ogneupori" 1964 nr.6 pag. 281.
53. V.S.Tigler
B.E.Pindria - "Ogneupori" 1961 nr.5 pag. 208

54. K.A.Krosotin
D.B.Minicov,
L.V.Vinogradova
și alții - "Ogneuperi" 1970 nr.8 pag.5
55. A.N.Godu
I.S.Kainarski - "Ogneuperi" 1964 nr.8 pag.380-381.
56. I.I.Guman
D.H.Pelubeiarinov - "Ogneuperi" 1962 nr.10 pag.457-458.
57. I.I.Guman
V.S.Morosova - "Ogneuperi" 1963 nr.12 pag.558-560.
58. I.P.Iankelev - "Ogneuperi" 1962 nr.12 pag.572.
59. N.K.Strelov - "Ogneuperi" 1972 nr.2 pag. 1-2.
60. G.P.Prevest - L'Industrie ceramique nr.702-1 1977
pag. 17 - 20.
61. I.P.Kichi - L'Industrie ceramique nr.692-2 1976
pag. 105-111.
62. V.P.Habenia,
B.E.Stanilev
V.V.Prinstchenko - "Ogneuperi" (7) iulie 1975 pag.8-11
63. V.V.Prinstchenko
T.A.Zadorajnsia
N.E.Drijenslov - "Ogneuperi" (10) oct. 1976 pag. 51-54.
64. A.A.Pirogov - L'Industrie ceramique nr.709-9 1977
pag. 591 - 592.
65. E.Cerwenka - Ziegelinindustrie (1) ianuarie 1977
pag. 13-20.
66. G.V.Kubolev
I.I.Hemets
S.I.Diskov - "Ogneuperi" (3) martie 1974 pag.32-36.
67. In.D.Gagalevitch - "Ogneuperi" (5) mai 1974 pag.7
68. A.V.Kotchetova
A.T.Zelenskia
N.V.Pitak - Refractarea 13 (11) noiembrie 1972
pag. 726-731.

69. P.E. Jeffers - Brick Clay Rec. 164 (1) ianuarie 1974 pag. 39-44.
70. R. Zeibe
H.K. Schwiete
L. Zagar - Tonindustrie - Ztg. Keram. Rdsch. 98 (3) martie 1974 pag. 53-58.
71. A.V. Jucov
F.V. Filimonov
H.A. Tiritin - "Ogneupori" (3) martie 1974 pag. 25-31.
72. H. Lehndner - Sprechsaal Keram. Glas Baustoffe 108 (19-20) octombrie 1975 pag. 609.
73. R.J. Ogden - Silikat I 14 (10) octombrie 1975 pag. 381-384.
74. G.H. Kares,
V.I. Batin
Z.M. Elisova - "Ogneupori" (9) septembrie 1975 pag. 11-15.
75. F. Die trichs
W. Kroenert - Sprechsaal Keram. Glas Baustoffe 108 (19-20) octombrie 1975 pag. 565-568.
76. G. Overhoff - Sprechsaal Keram. Glas Baustoffe 108 (19-20) octombrie 1975 pag. 615-616.
77. H. Siegert - Sprechsaal Keram. Glas Baustoffe 108 (19-20) octombrie 1975 pag. 612-614.
78. G. Riethausen
H. Schenk - Silikettechnik 25 (9) septembrie 1974 pag. 297-301.
79. P. Vincenzini
B. P. Loccesi - Interkeram 23 (4) decembrie 1974 pag. 257-260.
80. M. Cassani - Refractori 5 (2) septembrie-decem-
brie 1974 pag. 137-151.

81. R.S. Clark - *Ceramic Ind. I 84 (989) decembrie 1974-ianuarie 1975 pag. 48-50.*
82. Tsibin I.P.
Kelgin G.A.
Stroketin V.V. - *"Ogneuperi" (1) ianuarie 1975 pag. 21-23.*
83. x x x - *L'Industrie ceramique 683 aprilie 1975 pag. 258-259.*
84. I. Stroe
A. Ssabo
L. Petri - *Carotări metalurgice vol.15 - C.D. a revistelor tehnice și metalurgice București 1974 pag. 481-487.*
85. M.A. Rebinovitch - *"Ogneuperi" (3) martie 1976 pag.14-15.*
86. D.S. Efimova
R.M. Galburda
T.D. Trutnova - *"Ogneuperi" (3) martie 1976 pag.58-59.*
87. M.P. Muliartchik - *"Ogneuperi" (6) iunie 1975 pag.51-56.*
88. A.A. Pirogov
G.E. Karas
V.I. Antin - *"Ogneuperi" (5) mai 1978 pag.8-9*
89. M. Bartha - *L'Industrie Ceramique nr. 722-11 1978 pag. 754-758.*
90. H. Colle
O.H. Hansen - *Aufbereit Tech. 19/6 iunie 1978 pag. 278-285.*
91. Von Heffen A.W. - *Ziegelindustrie nr.12 decembrie 1978 pag. 681-690.*
92. Ed. SNIPFR - *Producția de refractare izolante în Franța - broșură.*
93. x x x - *"Ogneuperi" (11) noiembrie 1978 pag. 11-14.*
94. A.P. Betalfin
Z. Chapiro
V.P. Rakina - *"Ogneuperi" (8) august 1979 pag.53-57.*

95. A.A.Pirogov
I.V.Grigoriev - "Ogneupori" (8) august 1974 pag.8-10
96. I.Stamenkovići,
V.Simicic
F.Sigulinski
P.Martinovic
R.Stefanovic - Ceramurgia Int. 3 (4) octombrie-
decembrie 1977 pag. 168-169.
97. N.Pitek - "Ogneupori" (4) aprilie 1979 pag.
32-37.
98. I.I.Chakhov
In.G.Kalensky - "Ogneupori" (5) mai 1979 pag.27-31.
99. A.Jordani - Tehnologia produselor ceramice
refractare pag. 315-334.
100. T.Pikay - Silicate Industriale nr.4 (vol.29)
1964 pag. 155-158.
101. x x x - Produse refractare noi folosite
in industria metalurgică. IDT
București 1965 pag. 76-79.
102. C.Dragonir
Gh.Cheorghiu
L.Sarocopod - Tehnologia produselor refractare.
EDT București 1964.
103. P.E.Jeffers - Brick and Clay Record SUA vol. 158
Nr.1/1971 pagina 31-32.
104. R.Dinեսen - Bazele tehnologiei ceramicii.
Ed.Tehnică București 1967.
105. P.P.Budnisev - Tehnologia produselor ceramice și
refractare.
Ed.Tehnică București 1960.
106. V.N.Slepptov - Revue internationale des hautes
temperatures 6 Nr. 2/ 1969 pag.
131-135.
107. x x x - Produse refractare.
CDPTM București 1969.pag. 224.226.

106. K. și P. Engelthaber - Materiale ușoare utilizate în construcții IDT București 1959 pag. 128-136.
109. W. Grinbet - Brick and Clay Record SUA vol.154 nr.4/ 1969 pag. 40-44.
110. M.G. Hoyneat - Silicates Industriels nr.6/1969.
111. M.A. Lurie - Refractare ușoare pentru cuptoare industriale. Moscova 1974.
112. L. Prost - L'Industrie du verre en Europe Vol.39 nr.719/1970 pag. 94-98.
113. I. Bortechka - Glas-enail Keramo-Tehnik Vol.21 Nr.9/70 pagina 325-332.
114. I. Albert - Lpítőanyag nr.7/ 1963 pag.241-252.
115. I. Mátrai - Lpítőanyag nr.2-3 / 1963 pag.56-63.
116. G. Francke - Silicatechnik nr.10 / 1965 pag.319.
117. H. Friedemann - Silicatechnik nr.11/1965 pag.367.
118. M. Schech - Ziegelindustrie nr.4 1976 pag.141.
119. K. Konopický - Silicates Industriels nr.1/ 1962.
120. Mexilianskas Steasy - Materiale de construcții nr.8/1960 pag.21.
121. I. Mátrai - Materiale de construcții nr.9/1963 pag. 505-570.
122. L.M. Liokunovici - Materiale de construcții nr.9/1965 pag. 511 - 512.
123. V.P. Zegada - "Ogneuperi" 1959 Nr.7 pag. 325-329.
124. V.P. Zegada - "Ogneuperi" 1959 Nr.9 pag. 419-425.

125. V.D.Figler
P.G.Beluba - "Ogneupori" 1960 nr.12 pag.545.
126. V.D.Figler
A. .Fitişeva
B.N.Pindrik - "Ogneupori" 1960 nr. 7 pag.299-305.
127. V.D.Figler
B.E.Pindrik - "Ogneupori" 1961 nr. 5 pag.208-213.
128. V.D.Figler
N.B.Kamenetki - "Ogneupori" 1962 nr. 3 pag.116, 117.
129. V.D.Figler
S.B.Vincov
E.S.Mitrohin - "Ogneupori" 1963 nr.11 pag.504-508.
130. N.I.Kovalciuk - "Ogneupori" 1963 nr.11 pag.534-535.
131. A.A.Pirogov - "Ogneupori" 1962 nr. 6 pag.275-283.
132. M.A.Rabinovici - "Ogneupori" 1962 nr. 6 pag.248-250.
133. S.S.Bovkin
I.H.Danciuk
D.N.Eoroslovskaja - "Ogneupori" 1962 nr. 8 pag.351-355.