Подобряване якостните характеристики на български каолин посредством блендиране с пластична глина с цел приложение в производството на домакински порцелан

Ташка Игнатова, Кремена Минчева, Айлин Джеляйдинова, Цветалин Петков, Али Кязимов

Strength characteristics improvement of Bulgarian kaolin through blending with ball clay for use in the manufacture of tableware porcelain: *It has been studied the possibility for improving the dry strength characteristics of a Bulgarian ceramic kaolin, manufactured by Kaolin AD, for use in the manufacture of tableware porcelain. For the purpose, the same is blended in 9:1 ratio with a local ball clay comprising smectite. The resulting product indicates a 3-fold growth in mechanical bending strength (3.1 MNm^{-2}), good chemical composition (SiO_2 - 50.50 %, Al_2O_3 - 34.81 %, Fe_2O_3 - 0.77 %, TiO_2 - 0.36 %, CaO - 0.19 %, MgO - 0.27 %, K_2O - 0.78 %, Na_2O - 0.15 %, L.o.i. - 12.05 %), a relatively good fired whiteness and rheological properties. The product's parameters are comparable with those of kaolins used in the production of tableware porcelain. Combining the kaolin and ball clay qualities, the novel product of Kaolin AD could find use in recipes for tableware porcelain reducing the necessity of ball clay in them.*

Key words: *kaolin, ball clay, porcelain, tableware body*

ВЪВЕДЕНИЕ

Глинестите минерали са главната съставна част на порцелановите керамични маси – тяхното количество обикновено варира в граници от 40 до 50 % [1-3]. Глинестите минерали, използвани в производството на домакински порцелан, трябва да отговарят на редица критерии, най-важните от които са: якост, цвят при изпичане, пластичност и течливост [1]. Един единствен глинест компонент трудно би удовлетворил всички тези изисквания, поради което водещи фирми в производството на индустриални минерали предлагат на пазара цели серии от каолини и/или пластични глини, специално разработени за производството на домакински изделия [5-7]. Обикновено чрез комбинации от по-грубодисперсен каолин, осигуряващ бял цвят при изпичане и добра течливост, с по-финнодисперсна бялоизпичаща се пластична глина, осигуряваща висока пластичност и якост, се покриват основните критерии, на които трябва да отговарят глинестите компоненти в състава на масата за домакински изделия.

Фирма Каолин АД, България предлага на пазара няколко марки керамичен каолин, някои от които с традиционно приложение в производството на порцелан [8]. Каолините се произвеждат от две находища – от район Вятово-Сеново и район Каолиново. Като генезис и двете находища са вторичен тип (каолинитови пясъци) [8]. Качествените характеристики на каолиновия продукт, получен при обогатяването на тези каолинови пясъци, се покриват с тези, получавани в други страни, които имат близки условия по отношение на суровинната база. Механичната якост на огъване е сравнително ниска – за каолините от район Вятово-Сеново – max 1.4 MNm^{-2}, а за каолините от район Каолиново – max 1.2 MNm^{-2}. Това изисква комбинирането на нашите каолини в рецептите за домакински порцелан с по-високоякостни пластични глини, обикновено производство на конкурентни фирми. Пластичните глини са сравнително нов продукт в номенклатурата на Каолин АД и се предлагат под формата на няколко търговски марки с основно приложение производство на подови и стенни плочки [8].

Целта на настоящата разработка е подобряване якостните характеристики на сухо на наш каолин посредством блендирането му с местна пластична глина, съдържаща минерали от групата на смектита, с цел приложение в производството на домакински порцелан. Изследователската разработка е насочена към получаване на каолин с висока механична якост на огъване (около 3 MNm^{-2}), добър химичен състав, висока белота след изпичане, добри реологични свойства и конкурентна цена.

ИЗЛОЖЕНИЕ

1. Материали и методи

1.1. Изходни материали

Като изходен каолин е използван керамичен каолин на фирма Каолин АД, условно наречен каолин А. Блендирането е осъществено със селектирана пластична глина (глина В) на същата фирма. В табл. 1 са посочени химичните, минералните и зърнометрични състави на двата глинести компонента.

Табл.1. Химичен, минерален и зърнометричен състав на каолин А и глина В

Показател	Каолин А	Глина В
Химичен анализ, %		
SiO_2	49.84	56.30
Al_2O_3	35.50	27.48
Fe_2O_3	0.62	2.23
TiO_2	0.33	0.91
CaO	0.18	0.49
MgO	0.17	1.10
K_2O	0.74	1.09
Na_2O	0.10	0.26
L.o.i.	12.35	10.00
Минерален анализ, %		
каолинит	~ 83	~ 55
кварц	~ 8	~ 16
слюди	~ 7	~ 6
смектит		~ 15
фелдшпат		~ 3
други	~ 2	~ 5
Мокър остатък на сито 56 μm, %	0.01	2.6
Дисперсен анализ, %		
< 10 μm	97.2	95.3
< 5 μm	85.1	93.7
< 2 μm	64.4	87.0
< 1 μm	50.4	74.9
< 0.5 μm	36.7	57.2

1.2. Анализи

Химичният анализ на пробите е определен чрез атомно-емисионен спектрометър с индуктивно-свързана плазма (ICP-AES) Vista-MPX (Varian) след HF разлагане. Данните от рентгеновата дифракция (XRD) са получени чрез използване на дифрактометър D500 (Siemens), оборудван с източник на излъчване Cu-Kα. Дифракционните модели са регистрирани между 4 ° и 65 ° чрез 0.05 ° стъпка. Зърнометричният анализ е определен посредством аналитична система Sedigraph 5100 (Micromeritics).

Механичната якост на огъване (110 °C) на глинестите компоненти е измерена върху 10 mm екструдирани образци посредством анализатор Netzsch.

Пластичността е определена по метода на Pfefferkorn.

Свойствата след изпичане (1280 °C и 1350 °C) – водопоглъщение и линейна свиваемост (влажно - изпечено) са определени чрез валидирани вътрешно-лабораторни методики за анализ. Цветовите характеристики след изпичане при съответните температури са измерени върху пресовани таблети посредством спектрален фотометър Elrepho 450 при геометрия D65/10º.

Реологичните показатели (максимална вискозитетна концентрация, оптимално количество диспергатор,скорост на леене) на глинестите компоненти са измерени при температура 23 ºC чрез вискозиметър Brookfield DV I+ при използване на шиндел №3.

1.3. Блендиране на глинести компоненти

Глина В е предварително пресята на мокро през сито 0.150 mm. Каолин А и глина В са блендирани на мокро в съотношение 9:1, след което полученият продукт, условно наречен каолин С, е филтруван и формован.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Влиянието на количеството добавка от глина върху свойствата на получения продукт е изследвано предварително (непубликувани данни). Изборът на пластична глина е направен въз основа на комплексна оценка на химичен състав (относително високо съдържание на Al_2O_3 - 27÷28 %, съдържание на Fe_2O_3 около 2 %), зърнометричен състав (финно-дисперсна с фракция под 2 μm около 85 %) и минерален състав (относително високо съдържание на смектит) (табл. 1). Относително високото съдържание на Al_2O_3 и финно-зърнестият състав, от една страна, гарантират високата пластичност на глината, а присъствието на минерали от групата на смектита, в комбинация с финната зърнометрия, от друга – високата и якостна характеристика. Установено е оптимално съотношение каолин:глина 9:1.

Данните за химичния, минералния и зърнометричния състав на блендирания продукт са систематизирани в табл. 2.

Табл.2. Химичен, минерален и зърнометричен състав на каолини А и С

Показател	Каолин А	Каолин С
Химичен анализ, %		
SiO_2	49.84	50.50
Al_2O_3	35.50	34.81
Fe_2O_3	0.62	0.77
TiO_2	0.33	0.36
CaO	0.18	0.19
MgO	0.17	0.27
K_2O	0.74	0.78
Na_2O	0.10	0.15
L.o.i.	12.35	12.05
Минерален анализ, %		
каолинит	~ 83	~ 80
кварц	~ 8	~ 9
слюди	~ 7	~ 7
смектит		~ 2
други	~ 2	~ 2
Мокър остатък на сито 56 μm, %	0.01	0.16
Дисперсен анализ, %		
< 10 μm	97.2	97.0
< 5 μm	85.1	86.4
< 2 μm	64.4	66.7
< 1 μm	50.4	53.2
< 0.5 μm	36.7	38.7

От данните, представени в табл. 2, се вижда, че добавката от 10 % глина води до слаба промяна в химичния и зърнометричния състав на блендирания продукт. Al_2O_3 намалява с по-малко от 1 %, оцветяващите окиси и по-специално Fe_2O_3 нарастват с около 0.2 %, количеството на алкалните и алкалоземните окиси нараства съответно от 0.84 % и 0.35 % на 0.93 % и 0.46 %. Новият продукт се характеризира с малко по-финна зърнометрия – съдържанието на фракцията под 2 μm нараства с около 3 %. Успоредно с това глината внася в състава на каолин С минерали от групата на смектита – около 2 %, благодарение на което се очаква и увеличение в якостните свойства. Водещи фирми в бранша също предлагат каолини, съдържащи смектит (2÷10 %), за приложение в производството на домакински порцелан [5].

Физическото поведение на каолините е описано по отношение механичната якост на огъване, пластичността, свойствата след изпичане (водопоглъщение, линейна свиваемост, данни за цвят) и реологията. Физичните показатели на двата каолина (А и С) са обобщени в табл. 3.

Табл.3. Физични характеристики на каолини А и С

Показател	Каолин А	Каолин С
Механична якост на огъване, MNm^{-2}	1.1	3.1
Пластичност, %	29.3	26.2
Линейна свиваемост, %		
100 ºC	2.7	2.8
1280 ºC	15.4	14.8
1350 ºC	17.1	15.6
Водопоглъщение, %		
1280 ºC	7.7	3.0
1350 ºC	3.3	1.0
Цветови данни (1280 ºC)		
Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), %	89.14 / 5.95	84.01 / 9.35
L*; a*; в* (CIELab)	97.35; -0.07; 3.22	96.14; 0.01; 5.01
Цветови данни (1350 ºC)		
Белота (R457) / Жълтина (ASTM 1925), %	88.96 / 6.26	83.84 / 9.53
L*; a*; в* (CIELab)	97.41; -0.17; 3.44	96.19; -0.21; 5.20
Данни за леене		
Максимална вискозитетна концентрация, %	69.5	65.6
Оптимално количество диспергатор, %	0.50	1.00
Скорост на леене, mm^2/min	0.57	0.22

От данните, представени в табл. 3, се вижда, че въпреки сходния химически анализ на двата каолина – изходен и блендиран, физическите свойства са различни. Блендираният продукт има три пъти по-висока механична якост на сухо (3.1 MNm^{-2}) в сравнение с изходния каолин. Ролята на смектита е да повиши механичната якост на огъване, но същевременно с неговото добавяне се влошават реологичните свойства на новополучения продукт – понижават се максималната вискозитетна концентрация (от 69.5 % на 65.6 %) и скоростта на леене (от 0.57 mm^2/min на 0.22 mm^2/min) и се увеличава разхода на дефлокулант (двукратно от 0.50 % на 1.00 %). Механичната якост на огъване и скоростта на леене на новия каолин са съпоставими с тези на финно-дисперсните каолини с приложение в производството на домакински порцелан [5-7].

За определяне характеристките на синтероване на двата каолина е извършено изпичане при две температури (1280 ˚C и 1350 ˚C), типични съответно за домакински изделия от мек и твърд порцелан. Добавянето на 10 % пластична глина към състава

на каолина води до леко увеличение на пластичността и почти не влияе върху свиваемостта. Поради по-високото съдържание на топители в блендирания продукт водопоглъщението намалява и при тестваните температури на изпичане достига стойности съответно от 3 и 1 %.

Влагането на пластична глина, продукт с по-ниска изходна белота в сравнение с каолин А, логично води до влошаване на цветовите показатели след изпичане – по-ниска стойност в белотата на крайния продукт С (намаляване на цветовите индекси R457 и L*) и увеличение на жълтината (увеличаване на цветовите индекси жълтина по ASTM 1925 и b*). Върху цвета след изпичане влияние оказват на първо място съдържанието на оцветяващи окиси (Fe_2O_3 и TiO_2), а също и съдържанието на алкални и алкалоземни окиси (K_2O, Na_2O, CaO и MgO), влияещи върху топилните процеси (формирането на стъкловидна фаза) при изпичане. Недостатък на българските пластични глини като цяло, в това число и глините от концесионираните находища на Каолин АД, е относително високото съдържание на Fe_2O_3 (1.4÷3.0 %) [1], за разлика от английските и украински глини например. Високото съдържание на Fe_2O_3 е основна пречка за използване на по-висок процент глина при блендирането и с каолин – както показват експерименталните резултати увеличение едва с около 0.15 % в съдържанието на Fe_2O_3 на блендирания каолин води до значително намаление в белотата след изпичане от около 5 %. Независимо от намалението в белотата спрямо изходния каолин, цветовите показтели на блендирания продукт са съпоставими с тези на каолините с приложение в производството на домакински порцелан [5-7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Блендирането на български керамичен каолин и пластична глина, съдържаща минерали от групата на смектита, в съотношение 9:1 води до получаване на нов каолин с повишена механична якост на огъване (3.1 MNm^{-2}), добър химичен състав (SiO_2 -50.50 %, Al_2O_3 - 34.81 %, Fe_2O_3 - 0.77 %, TiO_2 - 0.36 %, CaO - 0.19 %, MgO - 0.27 %, K_2O - 0.78 %, Na_2O - 0.15 %, L.o.i. - 12.05 %), относително добри белота след изпичане и реологични свойства и конкурентна цена. Показателите на продукта са съпоставими с тези на каолините, използвани в производството на домакински порцелан. Съчетавайки качествата на каолин и пластична глина, новият продукт на фирма Каолин АД може да намери приложение в рецептите за домакински порцелан като намали нуждата от пластична глина в тях.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Wilson, Ian Richard. The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. Cerâmica, 1998, vol.44, no.287-288, pp. 88-117. ISSN 0366-6913

[2] S. Bhattacharyya, S. Das and N. Mitra, Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain, Bull. Mater. Sci., 2005, vol. 28, No. 5, pp. 445-452.

[3] А. Панева и др. Справочник по фина керамика, Техника, София, 1987, 5-66.

[4] П. Петров и О. Георгиева, Каолините на България, Проф. Марин Дринов, София, 1997, 11-22. ISBN: 954-430-470-3

[5] www.goonvean.com

[6] www.imerys-ceramics.com

[7] www.sibelco.com

[8] www.kaolin.bg

За контакти:

Инж. Ташка Димитрова Игнатова, Каолин АД, ул. Дъбрава № 8, 7038 Сеново, обл. Русе, България, тел.: +359 84 612 501, e-mail: tignatova@kaolin.bg

Докладът е рецензиран.