

ИЗСЛЕДВАНЕ ВЪЗМОЖНОСТТА ЗА ИЗПОЛЗВАНЕ НА МЕРГЕЛ ОТ НАХОДИЩЕ "ПОПОВО" ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ФИНОКЕРАМИЧНИ ИЗДЕЛИЯ

С. Корудерлиева, И. Чомаков, Т. Димова

Университет "Проф. д-р. Асен Златаров", 8010 Бургас

РЕЗЮМЕ. Изследвана е възможността за замяна на традиционни суровини за производство на фаянс с мергел от находище "Попово". Мергелът е охарактеризиран по отношение на минерален, химичен и зърнометричен състав. Определени са свойствата му, характеризираще го като керамична суровина. Разработени са три пробни маси с химичен състав близък до производствения за фаянс. Опитните образци са охарактеризирани по отношение на спичане и якостни показатели. Установено е, че мергелът може да се използва за замяна на глина и мрамор в състава на фаянсовата маса.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY TO USE MARL FROM "POPOVO" FIELD FOR FINE CERAMICS PRODUCTION

S. Koruderlieva, I. Chomakov, T. Dimova

University "Prof. dr. Asen Zlatarov", 8010 Bourgas

ABSTRACT. The possibility to replace the traditional feeds for the faience production by marl from "Popovo" field is investigated. The marl is characterized regarding the mineral, chemical and granulometric composition. His properties as ceramics feed are determined. Three sample masses with chemical composition closer to the production faience are worked up. The test patterns are characterized with relation to the cake (dry up) and tough properties. It is established that the marl can be used to replace clay and marble at the faience mass composition.

Поради изчерпване на традиционните суровини за керамичното производство в последните години се налага търсене на нови находища от такива, замяна с други видове природни суровини, използване на синтетични суровини и материали.

Мергелът от находище "Попово" се използва за производство на грубокерамични изделия – тухли и керемиди. Глинестите мергели са подходящи за производство на висококачествени майоликови плочки (Мороз, 1975; Ravaggioli and Vechi, 1981). Във фината керамика (Герасимов и др., 2003) мергелът може да замени някои от основните суровини при производството на фаянс и порцелан-глини, каолини, фелдшпати, алкалоземни карбонатни суровини (мрамор). Глинестите мергели съдържат по-голямо количество фини фракции в сравнение с тухларските глини, карбонатите са по-равномерно разпределени, основни глинести минерали в тях са илит и каолинит. Това ни дава основание да изследваме възможността за използване на мергел от находище "Попово" за получаване на финокерамични изделия с показатели близки до фаянса и полупорцелана.

Суровините използвани в настоящия експеримент са: мергел от находище "Попово", каолин от "Каолиново", пегматит от Стрелча, кварцов пясък от Средня и стъклени трошки.

Мергелът от находище "Попово" има следния химичен състав, mass.%: SiO_2 – 41,56; Al_2O_3 – 11,90; Fe_2O_3 – 5,00; CaO – 18,40; MgO – 2,30; R_2O – 2,14; 3H – 18,70

Зърнометричният му състав е, mass.%:

фракция под 0,005 – 49

фракция 0,005 – 0,05 – 36

фракция над 0,05 – 15

Съгласно БДС 14175-77, мергелът се отнася към мергелите от III група – кисели (под 15% Al_2O_3), висококарбонатни (17-18% алкалоземни оксиди), с високо съдържание на оцветяващи оксиди (над 3% Fe_2O_3). По класификацията на Ситин, използваната от нас суровина е глинест мергел със сума от алкалоземни оксиди – 20,70 mass. %. Високият процент на алкалоземните оксиди предполага един сравнително тесен интервал на спичане и затруднено получаване на финокерамични изделия с ниска порестост.

На ДТА кривата на мергела е регистриран характерен ендоефект при 760°C, свързан с разлагането на CaCO_3 . Намалението на теглото е 19 %, което съвпада с определените чрез химичен анализ 3H – 18,70 %. Рентгенофазовият анализ показва, че в мергела се съдържат освен калцит (CaCO_3) и каолинит, илит, кварц и хлорит. Съдържанието на глинесто вещество е в съответствие с фракционния състав (фракция под 0,005 – 49%).

Мергелът има следните свойства, характеризиращи го като керамична суровина:

нормална формовъчна влажност, % – 20,00

пластичност по Пфеферкорн, % – 28,46

свързваща способност, mg/g – 48,22

критична влажност, % – 17,04

коэффициент на чувствителност при сушене – 0,17

Използваният глинест мергел е умерено пластичен, с благоприятно висока критична влажност и малко чувствителен при сушене. Това е в съответствие с неговия минерален, химичен и фракционен състав и определя облекчен

режим на сушене и възможност за формование по класическите методи на керамичната технология. Рецептният състав на използваните работни маси е представен в Табл. 1.

Таблица 1.

Рецептен състав на пробните маси

Суровини	Състав на пробните маси, mass. %		
	M ₁	M ₂	M ₃
1. Мергел	100	68,3	62,00
2. Каолин	-	7,4	9,0
3. Пегматит	-	14,1	-
4. Кварцов пясък	-	10,2	-
5. Стъквени трошки	-	-	29,0

Изчисленият химичен състав на пробните маси е даден в Табл. 2. За сравнение е даден химичният състав на производствена маса за фаянс.

Таблица 2.

Химичен състав на работните маси, mass. %

Оксиди	M ₂	M ₃	Производствена
3Н	14,69	13,69	15,90 – 12,35
SiO ₂	51,58	50,14	55,60 – 56,60
Al ₂ O ₃	12,70	10,91	11,40 – 12,35
Fe ₂ O ₃	3,56	3,21	0,45 – 0,65
TiO ₂	0,05	0,04	0,20 – 0,25
CaO	12,83	15,15	15,60 – 16,40
MgO	1,65	1,48	0,65 – 1,00
R ₂ O	2,94	5,38	0,20 – 0,40

Химичният състав на маси M₂ и M₃ е близък до химичния състав на производствената маса.

От работните маси са приготвени шликери с влажност 60 %. Пластичната маса за опитните образци е получена чрез обезводняване на шликера в гипсови форми до нормална формовъчна влажност, която за маси M₁ и M₂ е 20 %, а за M₃ – 23 %. Получените образци се сушат до остатъчна влажност 2 – 3 %.

Свойствата на получените шликери са представени в Табл. 3.

Таблица 3.

Свойства на шликерите

Свойства	M ₁	M ₂	M ₃
1. Литрово тегло, g/100ml	148,8	145,5	144,1
2. Вискозитет, Pa.S	2,32	2,23	2,19
3. Сухо вещество в суспензията, kg/100ml	0,078	0,073	0,071
4. Ситов остатък върху сито 0,063mm, g/100ml	0,08	1,30	0,57

Вискозитетът на трите маси е почти еднакъв, а съдържанието на сухо вещество се мени в тесни граници. Най-голям остатък върху сито 0,063 mm има маса M₃, което се дължи на съдържанието на кварцов пясък в масата.

Получените пластични маси имат въздушна свиваемост съответно: M₁–3,1 %; M₂–4,1 %; M₃–4,5 %. Пластичността по Земятченски е 2,41 за M₁, 2,76 за M₂ и 2,93 за M₃. Пластичността на мергела е под 2,5, което го отнася към слабопластичните материали, а маси M₂ и M₃ могат да бъдат отнесени като среднопластични, имащи стойности 2,5 –

3,6. Най-висока въздушна свиваемост има маса M₃, което е в съответствие с факта, че тя има най-голяма пластичност (2,93). Свойствата на шликерите и на пластичните маси са в границите на технологичните норми за производство на фаянс.

Изпичането е проведено в камерна суперканталова пещ “Naber” с програмен регулатор “EUROTHERM” 822 за програмирано водене на процеса. Режимът на изпичане е следния: скорост на нагряване 5°/min, задръжка при 100°С и 200°С – 30min, задръжка при 600°С и 800°С – 20min. Максимални температури на изпичане 900, 950, 1000°С.

Скорост на охлаждане 5 °/min, задръжка при охлаждане при 600°С – 30 min.

Резултатите от степента на спичане на опитните образци до 1000°С са представени в табл. 4.

Таблица 4.

Спичане на опитни образци от маси M₁, M₂ и M₃

Маси	T _{изп.} , °С	Свиваемост, %	Водопоглъщаемост, %	Привидна плътност, ρ. 10 ⁻³ kg/m ³
M ₁	900	3,3	22,0	1,66
	950	3,4	21,6	1,67
	1000	3,5	21,0	1,68
M ₂	900	3,0	24,6	1,60
	950	3,4	24,4	1,62
	1000	4,8	14,6	1,72
M ₃	900	7,2	12,0	1,74
	950	8,0	11,7	1,79
	1000	8,2	9,7	1,80

Най-слабо се спичат образците от маса M₁. Привидната плътност расте незначително, което е в съответствие с незначителната промяна на линейната свиваемост. По-добре се спичат образците от маса M₂, като водопоглъщаемостта при 1000°С намалява до 14,6 % при привидна плътност 1,72.10³ kg/m³. Наличието на стъквени трошки в маса M₃ интензифицира спичането (ρ_{пр} 1,74÷1,80.10³ kg/m³) като водопоглъщаемостта влиза в рамките на изискванията за твърд фаянс (9-12 %) и от части за полупорцелан (3-8 % водопоглъщане).

Съдържанието на по-голямо количество CaCO₃ понижава вискозитета на глината при спичане, намалява интервала на спичане, допринася за по-високата порестост, поради отделянето на CO₂, което се потвърждава от получените от нас резултати. Пълното спичане на масите е при 1070°С (M₁), 1100°С (M₂) и 1030°С (M₃), когато водопоглъщаемостта е нула (Табл. 5).

Най-бързо и при най-ниска температура се спича маса M₃, което се дължи на образувалото се по-голямо количество стопилка. При температура 1030°С водопоглъщаемостта е 0 % и образците се самоглазират.

Маса M₃ има най-тесен интервал на спичане – 20°С.

Якостните показатели на образците от пробни маси M₁, M₂ и M₃ са представени в Табл. 6.

Якостите на огъване и натиск нарастват с повишаване на температурата на изпичане, като най-големи якостни показатели има маса M₃. Якостните характеристики на масите значително надвишават тези за фаянс и полупорцелан

(твърд фаянс: якост на огъване 15 -30МПа; якост на натиск 100 - 110МПа).

Таблица 5.

Интервал на спичане на пробните маси

	M ₁	M ₂	M ₃
1. Т на спичане, °С	1070	1100	1030
2. Водопоглъщаемост, %	0,2	0 самоглазира се	0 самоглазира се
3. Т на деформация, °С	1100	1150	1050
4. Интервал на спичане, °С	30	50	20

Таблица 6.

Якостни показатели

Показател	Т изпичане	M ₁	M ₂	M ₃
Якост на огъване, МПа	900	40,6	65,1	101,0
	950	46,0	86,7	136,3
	1000	62,2	90,6	146,0
Якост на натиск, МПа	900	98	98	156,0
	950	98	98	166,6

	1000	117,0	196,0	450,8
--	------	-------	-------	-------

Резултатите от направените изследвания потвърждават възможността за използване на мергел от находище "Попово" като основна суровина при производство на финокерамични изделия, заменяйки глината и мрамора в състава на фаянсовата маса. Експериментът е проведен при условия на редовно фаянсово производство. Използването на мергел от находище "Попово" не налага промени в технологичния режим.

Литература

- Мороз И. И. 1975. Фарфор, фаянс, майолика, Киев, Техника.
- Ravagliori A., G. Vecchi. 1981. Majolica Pottery. Ceramic Monographs. Hand book of Ceramics, II, 2.1.6 *Interceram*.
- Герасимов Е., А. Герасимов и др. 2003. *Технология на керамичните изделия и материали*. С., И. К. "Сарасвати".

Препоръчана за публикуване от
катедра "Минералогия и петрография", ГПФ