

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI*, MARIA PROBIERZ**

Wpływ wzbogaconego w glin metodą hydrotermalną kaolinu „Surmin” na właściwości wysokotemperaturowe palonek

Słowa kluczowe

Synteza hydrotermalna, kaolin „Surmin”, procesy wzbogacania w glin, wysokotemperaturowe palonki

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wysokotemperaturowych próbek wzbogaconych hydrotermalnie w boehmit kaolinu „Surmin”. Na podstawie przeprowadzonych prób wypalania uzyskano palonki charakteryzujące się, w porównaniu do prób surowych, zdecydowanie wyższą gęstością, niższą porowatością i nasiąkliwością. Ważnym wynikiem dla prób po przeróbce hydrotermalnej był wysoki w tych palonkach stopień mullityzacji w zakresie 55,7—60,0%, w palonkach surowych wynoszący tylko 49,0%. Autorzy wskazują na celowość wprowadzenia metody hydrotermalnej w przeróbce uszlachetniającej surowce kaolinowe.

Wprowadzenie

Wzbogacanie w glin wybranych surowców ilastych w warunkach oddziaływania syntetycznych roztworów hydrotermalnych, przy zastosowaniu syntetycznego roztworu octanu glinu, pozwoliło uzyskać w autoklawie wzbogacenie kaolinu w boehmit o około 10% (Kapuściński, Probiez 2002).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki przeprowadzonych prób wypalania wzbogaconego hydrotermalnie w glin kaolinu „Surmin” i oznaczono właściwości wysokotemperaturowe palonek, odniesione do produktu surowego (niewzbogaconego).

* Prof. dr hab. inż., Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.

** Dr inż., Instytut Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej, Gliwice.

1. Badania nad konsolidacją surowca wysokoglinowego w różnych temperaturach i czasach oddziaływania temperatury

Próby wypalania miały na celu określenie wpływu wstępnej przeróbki hydrotermalnej, wzbogacającej surowiec w boehmit, na zakres i stopień zmian w strukturze i składzie fazowym oraz właściwościach wysokotemperaturowych uzyskanych palonek. Wypalanie przeprowadzono w temperaturach 1300 i 1450°C. Czas wypalania dla każdej próbki wynosił 2 i 4 godziny. Harmonogram wypalania próbek zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Harmonogram wypalania próbek

TABLE 1

Schedule of sample baking

Rodzaj surowca	Czas wypalania [godz.]	Temperatura wypalania [°C]	Liczba próbek	Temperatura wypalania [°C]	Liczba próbek
Próbka 0 Kaolin (surowy)	2	1300	3	1450	3
	4	1300	3	1450	3
Kaolin (wzbogacony)	2	1300	3	1450	3
	4	1300	3	1450	3

Preparaty przeznaczone do wypalania przygotowano każdorazowo z 20 g uśrednionych próbek kaolinu „Surmin”. Po wymieszaniu z glikolem etylenowym (C₂H₆O₂) w ilości 3%, uformowano pod ciśnieniem 20 MPa krążki o średnicy 40 mm. Wypalanie przeprowadzono w temperaturach 1300 i 1450°C w elektrycznym piecu super-kanthalowym. Wypalone kształtki poddane zostały analizie fazowej. Oznaczono podstawowe właściwości fizyczne, tj. gęstość pozorną, porowatość i nasiąkliwość (tab. 2) oraz skurczliwość wypalania (tab. 3).

Optymalne właściwości w zakresie konsolidacji wysokotemperaturowej palonek, uzyskanych z kaolinu „Surmin”, przypadają na temperaturę 1450°C i dwugodzinny czas wypalania. Wynoszą one dla gęstości rzeczywistej — 2,32 kg/m³ · 10³, przy porowatości 16,81% i nasiąkliwości — 7,22% oraz skurczliwości wypalania 12,86% (tab. 2, 3). Właściwości próbki nieautoklawizowanej wskazują na wyraźnie niższy stopień konsolidacji wysokotemperaturowej po wypaleniu, wyrażający się niższą gęstością 2,05 kg/m³ · 10³ oraz porowatością 23,84% i nasiąkliwością 11,61%. Jedynie skurczliwość wypalania wynosi 9,7%. Zmiany właściwości w funkcji temperatury i czasu wypalania potwierdzają uzyskane przez próbkę po autoklawizacji korzystnych, z punktu widzenia zwartości tworzywa, właściwości fizycznych, przy nieco podwyższonej skurczliwości (tab. 2, 3, rys. 1).

TABELA 2

Właściwości palonek po autoklawizacji w octanie glinu odniesione do próbek surowych

TABLE 2

Properties of the grog subjected to autoclaving in aluminum acetate in relation to a crude sample

Warunki wypalania	1300°C/2 h			1300°C/4 h			1450°C/2 h			1450°C/4 h		
	gęstość [10 ³ kg/m ³]	porowatość [%]	nasiąkliwość [%]	gęstość [10 ³ kg/m ³]	porowatość [%]	nasiąkliwość [%]	gęstość [10 ³ kg/m ³]	porowatość [%]	nasiąkliwość [%]	gęstość [10 ³ kg/m ³]	porowatość [%]	nasiąkliwość [%]
Próbka 0 Kaolin „Surmin” (p. surowy)	1,78	34,89	19,62	1,87	30,61	16,36	2,05	23,84	11,61	2,21	17,79	8,04
Kaolin „Surmin” po autokl. w Al(CH ₃ COO) ₃	1,74	39,19	22,48	1,81	36,42	20,07	2,32	16,81	7,22	2,33	16,36	7,01

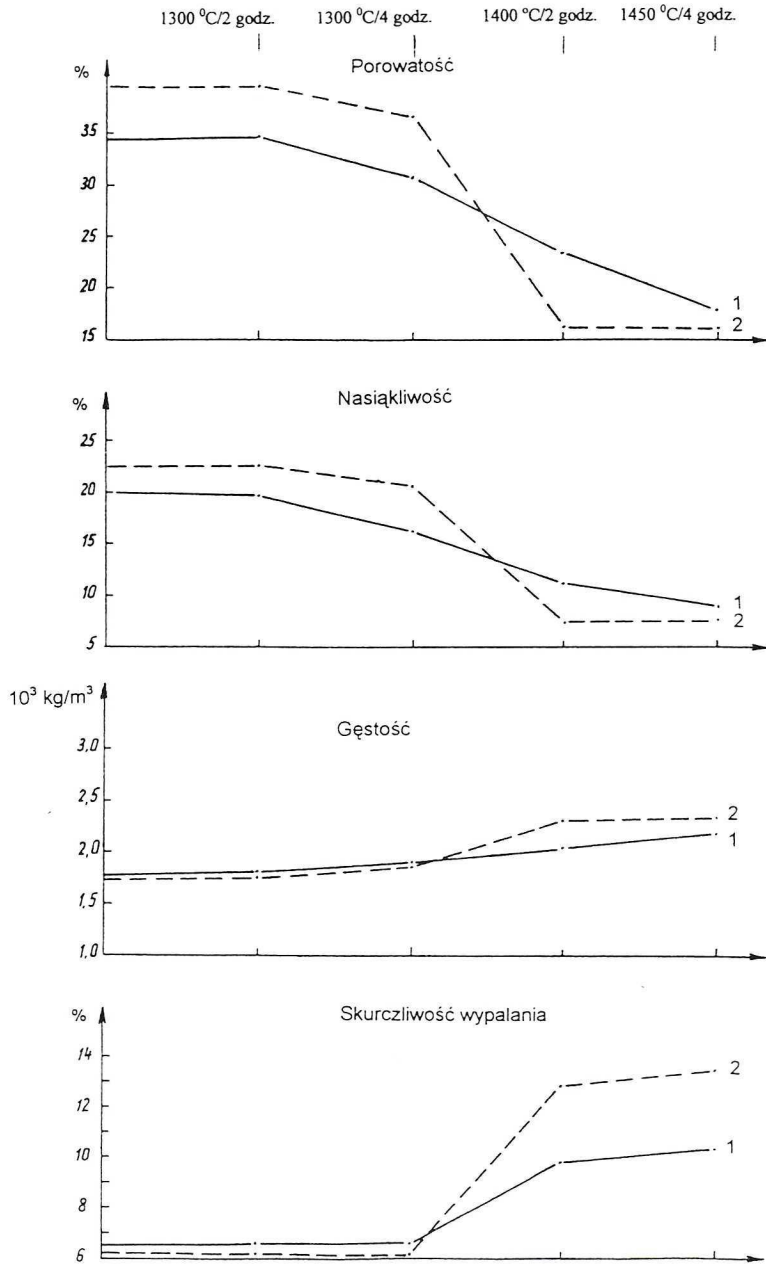
TABELA 3

Skurczliwość palonek po autoklawizacji w octanie glinu odniesiona do próbek surowych

TABLE 3

Contraction of burning the grog subjected to autoclaving in aluminum acetate in relation to a crude sample

Warunki wypalania	1300°C/2h	1300°C/4 h	1450°C/2 h	1450°C/4 h
	skurczliwość [%]			
Próbka 0 Kaolin „Surmin” (p. surowy)	6,55	6,55	9,7	10,92
Kaolin „Surmin” po autokl. w Al(CH ₃ COO) ₃	6,06	6,06	12,86	13,59
Próbka 0 Glina G-1 Jarosów (p. surowy)	14,56	15,00	14,56	14,32
Glina G-1 Jarosów po autokl. w w Al (CH ₃ COO) ₃	13,30	13,1	16,26	17,0



Rys. 1. Zmiany właściwości fizycznych kaolinu „Surmin” w funkcji temperatury 1300°C i 1450°C oraz czasu wypalania

1 — próbka surowa (próbka 0) 2 — próbka wzbogacona

Fig. 1. Changes in the physical properties of “Surmin” type kaolin in the temperature function (1300°C and 1450°C) and baking time

1 — crude sample (sample 0), 2 — upgraded sample

2. Wyniki badań składu fazowego uzyskanych palonek

Oznaczenia rentgenograficzne składu fazowego palonek przeprowadzone zostały w pełnym zakresie — ilościowym i jakościowym.

W analizie ilościowej wykorzystano bezwzorcową metodę Rietvelde, z zastosowaniem programu obliczeniowego Sirognant (v. 2.0), sporadycznie stosowano metodę standardu (wzorca) wewnętrznego.

Wyniki analizy ilościowej przedstawiono w tabeli 4. Obok siebie zestawiono wyniki składu fazowego palonek, uzyskanych z surowca nieautoklawizowanego (kaolinu surowego, próbki 0 oraz kaolinu wzbogaconego, po autoklawizacji). Skład fazowy tych palonek oznaczono w temperaturze 1300 i 1450°C. Dokumentację rentgenograficznej analizy jakościowej stanowią załączone dyfraktogramy (rys. 2, 3, 4, 5).

TABELA 4

Skład fazowy palonki kaolinu „Surmin”

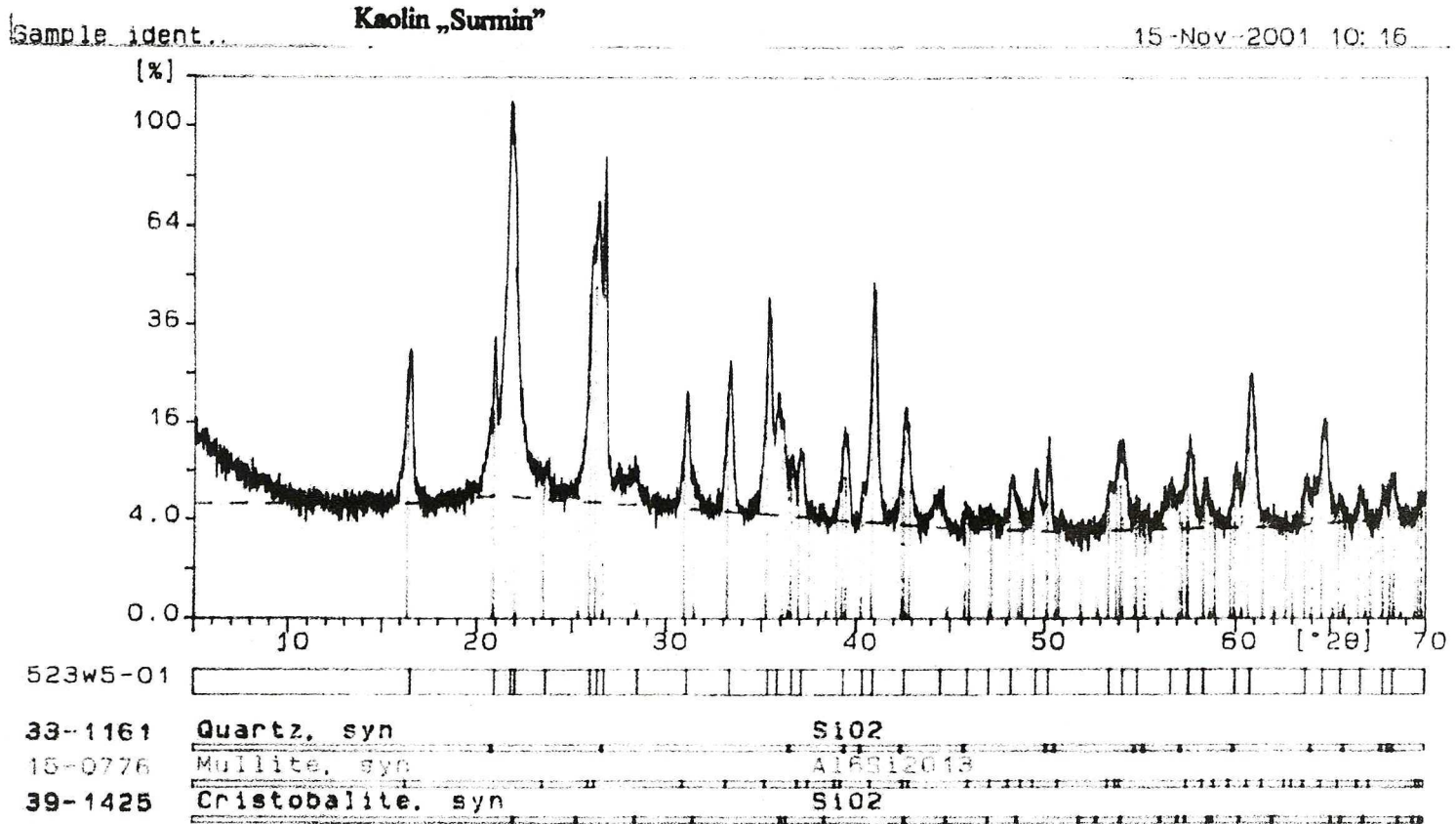
TABLE 4

Phase composition of “Surmin” type kaolin

Rodzaj palonki	Temperatura wypalania [°C]	Skład fazowy			
		faza amorficzna	kwarc	krystobalit	mullit
Próbka 0 Kaolin surowy	1300	17,2 ± 0,5	8,1 ± 0,1	25,7 ± 0,1	49,1 ± 0,1
Kaolin wzbogacony	1300	16,0 ± 0,4	11,2 ± 0,1	17,2 ± 0,5	55,7 ± 0,1
Próbka 0 Kaolin surowy	1450	19,8 ± 0,5	19,8 ± 0,5	0,8 ± 0,1	49,2 ± 0,1
Kaolin wzbogacony	1450	17,5 ± 0,6	17,5 ± 0,5	0,3 ± 0,1	60,0 ± 0,1

W składzie palonek wykazano obecność mullitu, kwarcu, krystobalitu oraz fazy amorficznej (bezpostaciowej). Uwzględniając najmniejsze odchylenie standardowe w dokładności oznaczeń, przypadające na oznaczenie mullitu, interpretację zmian składu fazowego oparto na zawartości tej fazy.

Wykazano, że zarówno w temperaturze 1300°C, jak i 1450°C udział mullitu jest wyraźnie wyższy w kaolinie wzbogaconym w porównaniu do surowego. Maksymalne wzbogacenie palonek w mullit wynosi około 60%. Wzrost zawartości mullitu wraz z jednoczesnym obniżeniem udziału krzemionki (kwarcu i krystobalitu) wiąże się niewątpliwie z reakcją obecnego w surowcu wstępnie autoklawizowanym — boehmitu przekształconego w czasie wypalania w glinę. Krzemionka powstaje w spoiwie ilastym równolegle obok mullitu. Reakcję potwierdzać może brak w analizie fazowej korundu, mimo obecności w produkcie wyjściowym wodoru glinu, tj. boehmitu.



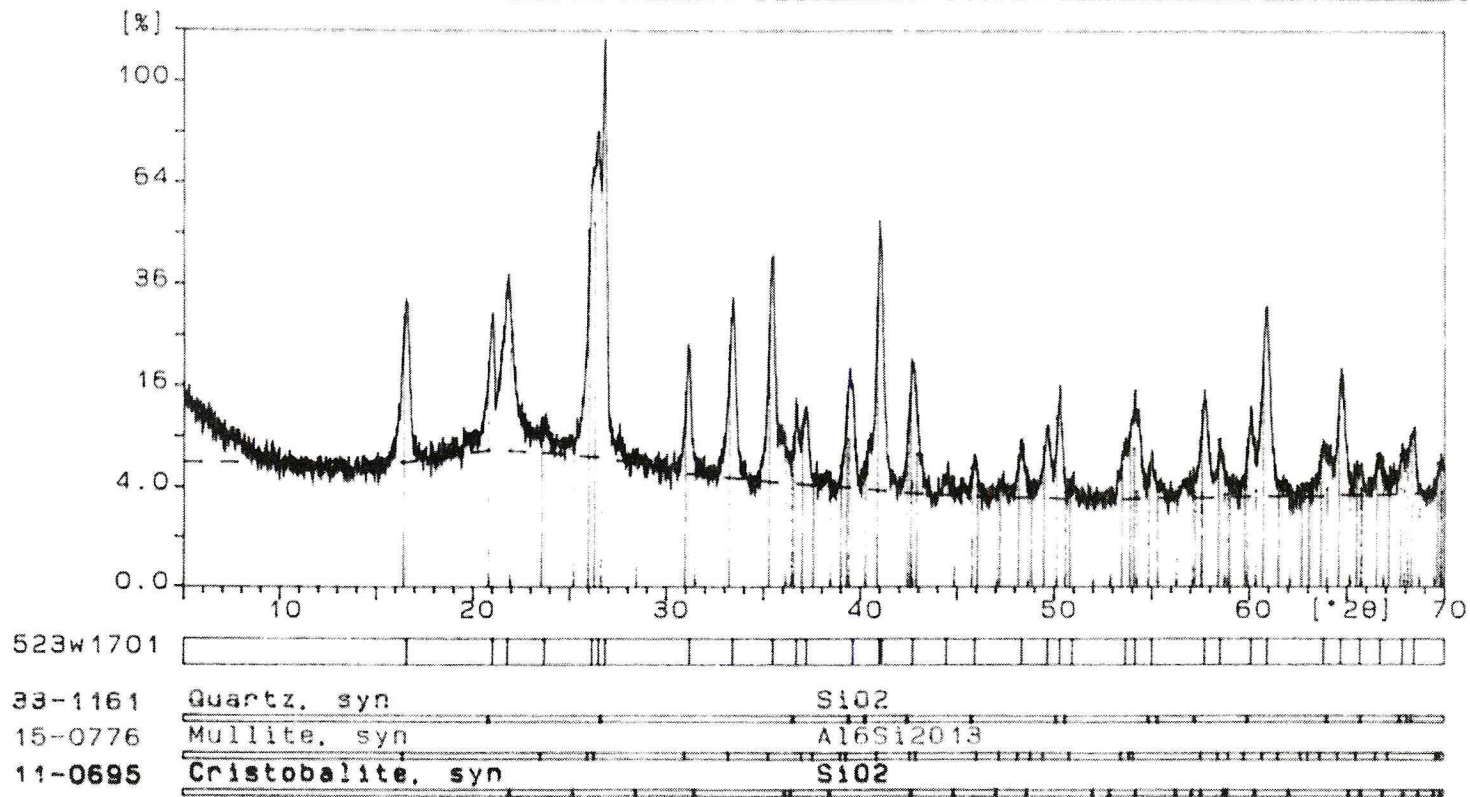
Rys. 2. Dyfraktogram palonki kaolinu „Surmin” wypalonego w temperaturze 1300°C/2 godz.

Fig. 2. Diffraction pattern of “Surmin” kaolin grog baked at the temperature of 1300°C/2 hours

Sample ident.:

Kaolin „Surmin”

16-Nov-2001 8:05



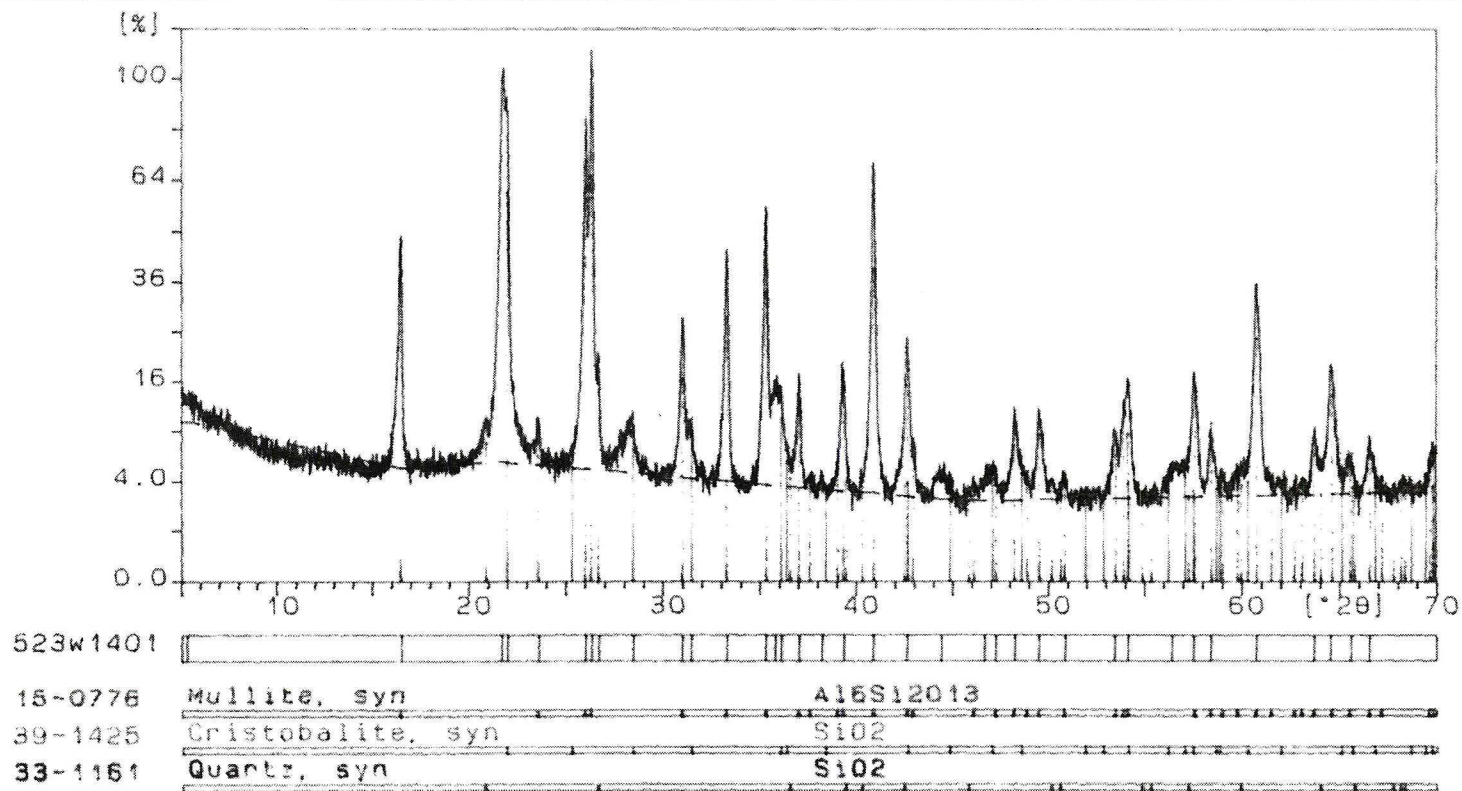
Rys. 3. Dyfraktogram palonki kaolinu „Surmin”wzbogaconego wypalonego w temperaturze 1300°C/2 godz.

Fig. 3. Diffraction pattern of upgraded “Surmin” kaolin grog baked at the temperature of 1300°C/2 hours

Sample ident.:

Kaolin „Surmin”

15-Nov-2001 12: 42



Rys. 5. Dyfraktogram palonki kaolinu „Surmin” wzbogaconego wypalonego w temperaturze 1450°C/4 godz.

Fig. 5. Diffraction pattern of upgraded “Surmin” kaolin grog baked at the temperature of 1450°C/4 hours

3. Analiza uzyskanych wyników

Oznaczone właściwości fizyczne i technologiczne surowca autoklawizowanego wyraźnie odbiegały od cech kaolinu surowego, co było naturalną konsekwencją wzbogacenia w czasie autoklawizacji w boehmit. Wiąże się z tym różne zachowanie produktu podczas wypalania. Zmiany we właściwościach fizycznych w porównaniu do kaolinu surowego dotyczyły:

- przebiegu konsolidacji wysokotemperaturowej. Konsolidacja surowca ilastego przebiegała w dwóch fazach. W temperaturze 1300°C dochodziło do nieznacznego wzrostu porowatości od 34,89 do 39,19% w czasie dwugodzinnego wypalania i od 30,61 do 36,42% w czasie czterogodzinnego wypalania, w wyniku reakcji obecnego w surowcu korundu z utworzoną w procesie mullityzacji składników ilastych — krzemionką (Nadachowski 1972). W temperaturze 1450°C, przy dłuższym czasie wypalania, uzyskano tworzywo o wyższej, w porównaniu do kaolinu surowego, konsolidacji wysokotemperaturowej, wyrażonej podwyższoną gęstością $2,33 \text{ kg/m}^3 \cdot 10^3$ i obniżonymi wartościami porowatości 16,36% i nasiąkliwości 7,01;
- uzyskania korzystnego technologicznie składu fazowego po wypalaniu wyraźnie wzbogaconego w mullit w porównaniu do kaolinu surowego (Kloska i in. 1991; Stoch 1974).

Wnioski

1. Badania właściwości wysokotemperaturowych wzbogaconego w boehmit kaolinu „Surmin” wykazały zdecydowanie korzystniejsze, w porównaniu z produktem surowym, cechy fizyczne, wyrażające się wyższą gęstością, niższą porowatością i nasiąkliwością. Właściwości te wyznaczają pozycję palonek w grupie tworzyw „nieporowatych”, zwartych (<1% porowatość), (Kielski 1999).
2. Ważne dla określenia stopnia wpływu wstępnej przeróbki hydrotermalnej kaolinu „Surmin” na zachowanie się w czasie wypalania było uzyskanie przez ten surowiec po przeróbce optymalnych właściwości już po dwugodzinnym wypalaniu. Dla ich uzyskania przez kaolin w stanie surowym konieczny był czterogodzinny czas wypalania. Charakterystyczny dla prób po przeróbce hydrotermalnej był również wysoki w palonkach z kaolinu stopień mullityzacji 55,7—60,0%, w palonkach porównawczych wynoszący tylko 49,2%.
3. Biorąc pod uwagę zdecydowanie korzystniejsze właściwości wysokotemperaturowe palonek po przeróbce hydrotermalnej, w porównaniu z uzyskanymi dla kaolinu surowego, również przy uwzględnieniu pewnych zysków energetycznych, uzyskane wyniki prób wypalania mogą potwierdzać tezę o celowości wprowadzenia metody hydrotermalnej do przeróbki uszlachetniającej wybranych surowców glinokrzemianowych.

LITERATURA

Kapuściński T., Probiecz M., 2002 — Wzbogacanie w glin wybranych surowców ilastych w warunkach oddziaływania syntetycznych roztworów hydrotermalnych. Gosp. Sur. Min. z. 3, t. 18, s. 53—63, Kraków.

- Kielski A., 1999 — Tekstura tworzyw ceramicznych. Ceramika. Mat. Ogn. nr 1, Katowice.
- Kłoska i in., 1991 — Naturalne surowce wysokoglinowe do wytwarzania nowych odmian wyrobów ogniotrwałych. Mat. Ogn. nr 1, Gliwice.
- Nadachowski F., 1972 — Zarys technologii materiałów ogniotrwałych. Wyd. Śląsk. Stoch L. (1974) — Minerality ilaste. Wyd. Geol., Warszawa.

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI, MARIA PROBIERZ

THE IMPACT OF "SURMIN" TYPE KAOLIN UPGRADED WITH ALUMINUM BY MEANS OF THE HYDROTHERMAL METHOD ON HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF GROGS

Key words

Hydrothermal synthesis, "Surmin" type kaolin, aluminum upgrading processes, high-temperature grogs

Abstract

The scope of the paper is to present the results of tests on high-temperature samples of "Surmin" type boehmit kaolin upgraded by means of the hydrothermal method. The obtained results of test baking trials indicate that, in comparison with crude samples, the upgraded grogs have considerably higher density, lower porosity and absorbability. A high level of sludge sedimentation within the range of 55.7—60% obtained in the samples subjected to hydrothermal treatment constitutes an important result, especially as compared with crude grog sludge sedimentation only at the level of 49.0%. The authors specify the feasibility of applying the hydrothermal method in upgrade treatment of raw kaolin materials.