



ВОЛАСТОНИТ И ДИОПСИД – КЕРАМИЧНИ СУРОВИНИ

Радослав Бозаджиев

WOLLASTONITE AND DIOPSIDE – CERAMIC RAW MATERIALS

Radoslav Bozadzhiev

ABSTRACT: *Wollastonite $Ca_3Si_3O_9$ and diopside $CaMgSi_2O_6$ are discussed as minerals and ceramic raw materials. Synthesis of wollastonite and diopside are described both by petrological and firing methods. Diopside ceramic tiles are prepared from synthetic diopside, diopside ceramics and pigments. A model for increasing the competitiveness of ceramic companies and their industrial products is presented.*

Key words: *wollastonite, diopside, synthesis methods, diopside tiles, diopside pigments.*

Въведение

Воластонитът $Ca_3Si_3O_9$ и диопсидът $CaMgSi_2O_6$ създават възможност за високоскоростно сушене и изпичане на керамичните изделия като осигуряват при това стабилност на геометричните им размери [21]. Изделия от керамични маси, съдържащи 10-20 мас.% синтетичен воластонит или диопсид се характеризират с малко влажноствено разширение и висока механична якост [19]. Като съствна част на глазури воластонитът намалява техния вискозитет и увеличава блясъка на глазурното покритие [16].

Диопсидът, отпадък от минни разработки, е перспективна суровина за производството на стенни плочки [17]. Внесен като добавка към маси за плочки позволява скоростно изпичане. Маси за порцеланови плочки, съдържащи 35,7-37,6 мас.% диопсид имат висока механична якост и ниска водопоглъщаемост [20]. Диопсидът може да се използва в керамични глазури и при производството на пигменти [7-8, 11]. Той е желана добавка в порцелановите маси, тъй като понижава максималната температура на спичане и подобрява свойствата на порцелана. Синтетичният диопсид има по-добри механични и диелектрични характеристики от стеатитовата (клиноенстатитовата) керамика [18]. При това диопсидът няма полиморфни превръщания и е стабилен в широк температурен интервал.

Воластонитът и диопсидът могат да бъдат получени чрез реакции в твърда фаза; чрез

спичане; чрез кристализация на стопилки и по хидротермален път [9,16,19].

Воластонит и диопсид

Съединението $Ca_3Si_3O_9$ съдържа (в мас.%): 48,25 CaO и 51,75 SiO_2 . От него са известни три полиморфни модификации: α - $Ca_3Si_3O_9$ (псевдоволастонит), устойчив при температури над 1126°C; β - $Ca_3Si_3O_9$ (параволастонит), стабилен под 1126°C и γ - $Ca_3Si_3O_9$, отговарящ на минерала воластонит. Последният е триклинен минерал [4]. Среща се като влакнести кристали с цепителност в три посоки. Твърдостта му е 4,5-5 по Моос, а относителната плътност – 2,915. Образува финовлакнести агрегати. Среща се в контактнометаморфозирани варовици и мрамори.

Диопсидът $CaMgSi_2O_6$ съдържа (в мас.%) 18,51 MgO, 25,96 CaO и 55,55 SiO_2 . Моноклинен минерал [4]. Среща се като призматични кристали с цепителност в две посоки, включващи ъгъл 88°. Твърдостта му е 5-6 по Моос, а относителната плътност-3,3. Главен скалообразуващ минерал в магмени скали. Среща се и като контактнометасоматичен минерал.

Синтетичен воластонит и диопсид

България няма промишлени находища на воластонит и диопсид, но разполага със значителни минерални ресурси, от които могат да бъдат получени тези ценни за керамичната промишленост синтетични суровини. Друго

предимство за нашата страна е възможността за използването на природния газ като гориво.

Изходната шихта за синтеза на властонит и диопсид включва Si-съдържащи (кварцов пясък, силицит, диатомит и др.) и Ca- или Ca- и Mg-съдържащи (варовик, креда, доломит и др.) скали. От Si-съдържащите скали кварцов пясък има в Юнак, Варненско, в Побит камък, Подгумер и Балша, Софийско и в Североизточна България, където от каолиновите пясъци се получават промит каолин и кварцов пясък; силицит- в Опака, Поповско и Светослав, Хасковско, а диатомит-в Гърмен, Гоцеделчевско и Драговищица, Софийско и край Генерал Тошево [6]. От Ca- или Ca- и Mg-съдържащите суровини варовици има в Девня и Люляка, Варненско; в Хотница и Самоводене, Великотърновско; в Козяк, Софийско; креда – в Плевенско, Шуменско, Варненско, Добричко, а доломит – в Белово, Пазарджишко; в Делян, Кюстендилско и в Калкас, Пернишко.

Синтетичен властонит

От нас е получен властонит чрез кристализация на стъкла (по петругичния метод) от диатомит (35-45 мас.%) от Генерал Тошево и карбонатен отпадък (55-65 мас.%) от завода за захар край Камено до Бургас [13]; от перлит (100 мас. части) от Кърджалийско и варовик (70-100 мас. части) от Варненско, или от перлит (100 мас. части) и гранулирана доменна шлака (30-50 мас. части) от Кремиковци до София [12]. Стапянето на шихтите, съдържащи 2 мас. части флуорит CaF_2 се извърши при 1400-1450 °C- 1h, а получаването на стъклата-чрез закаляване на стопилките. Кристализацията на стъклата се осъществи при 1200 °C – 30 min. Образувалият се по време на кристализацията на стъклата куспидин $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ (0,306 nm) формира твърд скелет, предпазващ ги от деформация. Полученият по този метод псевдовластонит $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$

(0,322-0,197-0,281 nm) е с максимален добив при съотношение CaO/SiO_2 1:1. Като примесни фази присъстват мелилит (0,285nm) и стъкло.

Властонитът е получен и по метода на спичане от маса, съдържаща гасена вар $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и силикагел $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отпадък от “Лукойл Нефтохим” АД-Бургас, взети в количество, осигуряващи съотношение CaO/SiO_2

1:1 [13]. Финосмлените и хомогенизирани смеси се подлагат на термична обработка в интервала от 800 до 1200 °C. В температурния интервал от 800 до 1125 °C се образува паравластонит $\beta\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (0,297 nm), а в интервала 1125-1200 °C – псевдовластонит $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (0,322nm), (Табл.1).

Таблица 1. Междуплоскостни разстояния (d) и относителен интензитет (I/I_1) на синтетичен псевдовластонит, сравнен с псевдовластонит по ASTM(19-248)

№	Синтетичен псевдовластонит		Псевдовластонит (19-248)	
	d,nm	I/I_1 ,%	d,nm	I/I_1 ,%
1	0.563	13	0.567	60
2	0.433	9	0.437	50
3	0.341	32	0.342	70
4	0.321	100	0.322	100
5	0.274	70	0.281	70
6	0.245	25	0.245	70
7	0.232	65	0.235	30
8	0.204	55	0.204	30
9	0.199	34	0.208	70
10	0.197	72	0.197	100
11	0.183	12	0.183	60
12	0.171	7	0.171	30
13	0.168	10	0.168	30
14	0.161	9	0.162	30
15	0.147	12	0.148	50
16	0.140	5	0.140	30

Властонитът, синтезиран на основата на промишлени отпадъци-карбонатен отпадък, силикагел или доменна шлака е в същност ековластонит, което води до решаването на екологични и икономически проблеми.

Синтетичен диопсид

Диопсидът е получен чрез кристализация на стопилки (по петругичния метод) от шихта, съдържаща 35-45 мас.% кварцов пясък от Сеново или силицит от Опака и 55-65 мас.% доломит от Белово [14]. Стапянето на шихтите се извършва при 1450 °C-1h, а кристализацията на стопилките – при 950 °C- 1h. Оптимален добив на диопсид-около 100% имаме при шихта със състав 38 мас.% кварцов пясък и 62 мас.% доломит. Структурата на диопсида е дендритна. Относителната му плътност е 3,265.

Диопсид и пироксен с диопсидова структура са синтезирани по метода на спичане от

маси на основата на SiO_2 –съдържащи скали (кварцов пясък от Сеново; перлит, трас и зео-литова скала от Кърджалийско или диатомит от Генерал Тошево) и доломит от Белово. Максимален добив на диопсид-около 100% имаме при фини смеси от 38 мас.% кварцов пясък и 62 мас.% доломит след термична обработка при 1325-1350 °C в продължение на 15-30 min. Структурата на диопсида е микрогранобластна. Характерни междуплоскостни разстояния: 0,298-0,323-0,294 nm (Табл.2).

Пироксен с диопсидова структура – от 75 до 95 % е получен от фини смеси със състав (в мас.%): 45-55 SiO_2 – съдържащи скали и 45-55 доломит след термична обработка при 1225-1275 °C в продължение на 15-30 min. След спичането на смесите освен пироксен, в чийто състав количеството на $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ варира от 81,0 до 93,4%, присъстват още мелилит (0,287 nm) и стъкло.

Таблица 2. Междуплоскостни разстояния (d) и относителен интензитет (I/I_1) на синтетичен диопсид и пироксен с диопсидова структура, сравнени с диопсид по ASTM (9-460).

Синтетичен диопсид		Синтетичен пироксен		Диопсид (9-460)	
d, nm	I/I_1 , %	d, nm	I/I_1 , %	d, nm	I/I_1 , %
0.443	10	0.440	10	0.44	5
0.332	10	0.334	20	0.33	5
0.322	80	0.322	32	0.323	80
0.298	100	0.308*	22*	0.298	100
0.294	75	0.297	100	0.294	70
0.288	45	0.295	80	0.289	10
0.256	35	0.288	40	0.256	10
0.253	35	0.286*	31*	0.253	40
0.226	15	0.255	20	0.229	10
0.2143	25	0.252	30	0.2146	20
0.2123	25	0.248*	25*	0.2124	20
0.2097	10	0.2291	20	0.2101	30
0.2029	15	0.2144	10	0.2000	30
0.1823	20	0.2123	15	0.1830	5
0.1746	35	0.2100	10	0.1748	40
0.1620	30	0.204*	20*	0.1622	20
0.1546	5	0.2030	20	0.1548	5

*Междуплоскостни разстояния на мелилита.

Диопсидови порцеланови плочки, диопсидова керамика и пигменти

Полученият чрез спичане диопсид от маса със състав 38 мас. % кварцов пясък и 62 мас.% доломит е използван като съставка на диопсидови порцеланови плочки [15]. Масите от тези плочки съдържат (в мас.%): 40 огнеупорна глина и суров каолин, 20-40 фелдшпат, 0-10 кварцов пясък, 10 брак и 10-30 синтетичен диопсид. Неглазираните плочки с 10-20 мас.% синтетичен диопсид, след скоростно изпичане при 1175 °C-30 min, имат полиминерален състав и са изградени от мулит (0,338 nm), протоенстатит (0,316 nm), плагиоклаз (0,321 nm), диопсид (0,298 nm), кристобалит (0,404 nm) и остатъчно стъкло. Доминираща фаза е мулитът. Най-висока якост на огъване (45,90 МПа) и най-ниска водопоглъщаемост (0,10%) имат порцеланови плочки с 10 мас.% синтетичен диопсид. Тези плочки глазирани с цветни (сиви, сини, зелени и с цвят на охра) полупроводящи глазури имат 47,65 МПа якост на огъване и 0,06% водопоглъщаемост. Високото качество на плочките, както и сравнително ниската температура на изпичане (1175 °C) и кратката задръжка при нея (15-30 min) определят икономическата ефективност от използването на синтетичния диопсид като нова керамична суровина със стабилен състав.

Полупроводящите глазури, използвани за глазиране на диопсидовите порцеланови плочки, са на основата на бяла циркониева глазура (90 мас.%) и бариево-титанатни пигменти (10 мас.%). Полупроводящите глазури (с повърхностно специфично съпротивление от $1,3 \cdot 10^7$ до $4,6 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$) отвеждат напрежението равномерно, без да се образуват искри, като при това керамиката се предпазва от навлажняване, а изолационната ѝ способност нараства.

Диопсидовата керамика е изготвена от Si -съдържащи суровини (кварцов пясък от Сеново, силикагел-отпадък от “Лукойл Нефтохим” АД-Бургас или перлит от Кърджалийско), от една страна Ca - и Mg - съдържащи суровини (варовик от Варненско и Mg -алба от Бураски солници), от друга [2]. Оптималната температура на изпичане на получената чрез полусухо пресуване диопсидова керамика е 1325°C-15-30 min за маси с кварцов пясък и 1225°C-15-30 min за маси с перлит. При тези температури диопсидовата керамика има максимална относителна плътност съот-

ветно 3,20 и 3,03 и минимална водопоглъщаемост-0,51 и 0,20%.

Диопсидовите пигменти са синтезирани на базата на масите за диопсидова керамика и оцветяващи оксиди Fe_2O_3 , NiO и CoO [2]. В структурата на диопсида $CaMgSi_2O_6$ при заместване на част от Mg^{2+} с Fe^{3+} , Ni^{2+} или Co^{2+} са получени керамични пигменти, дадени с техните цветови индекси- L^* , a^* , b^* : $Ca(Mg_{0,7}Fe_{0,3})Si_2O_6$ (кафяв)-58,18 L^* , 27,34 a^* , 56,82 b^* ; $Ca(Mg_{0,7}Ni_{0,3})Si_2O_6$ (резидав)- 80,16 L^* , -50,08 a^* , 40,91 b^* ; $Ca(Mg_{0,7}Co_{0,3})Si_2O_6$ (син)-38,28 L^* ; -25,41 a^* , 60,71 b^* . Оптималната температура на наляване на диопсидовите пигменти съответства на оптималната температура на изпичане на диопсидовата керамика-1325-1350 °C в продължение на 15-30 min за маси с кварцов пясък и 1225-1250 °C също за 15-30 min за маси с перлит.

Икономическата ефективност от приложението на диопсидовите пигменти, като рядко срещан вид пигменти, се определя от техния стабилен състав; от избория от нас икономичен начин на получаването им – чрез спичане при сравнително ниска температура и от тяхното високо качество (цвет, висока температура на топене, висока химическа устойчивост).

Воластонит и диопсид – перспективни суровини за висококачествена керамика

Воластонитът и диопсидът, внесени като добавка към керамичните маси:

1) Понижават температурата и съкращават времето на изпичане (под 30 min) на керамичните продукти, с което се пести енергия;

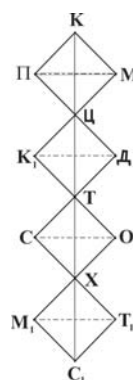
2) Водят до намаляване количеството на кварцовия пясък, варовика, доломита и фелдшпата в керамичните маси, с което се пестят материали;

3) Повишават механичната якост на изделията, с което подобряват експлоатационните им качества.

В резултат на всичко това създават възможност за внедряване на модерни енерго- и материалоспестяващи технологии. Следователно воластонитът и диопсидът, като компоненти на керамични маси, могат да увеличат иновативния потенциал и конкурентоспособността на керамичните фирми.

Конкурентоспособността на керамичните стоки зависи от качеството на пазарната бизнессреда и от качеството на фирмения мениджмънт [3] и конкретно от тяхното качество

и цена, отговарящи в максимална степен на потребителското търсене [1]. Изхождайки от закона за контактното взаимодействие на трибологията [5] от нас е представена графична зависимост (Фиг. 1), изобразена геометрично с върховете на тетраедъра, по веригата: суровина (естествена, синтетична, рециклирана) → производствена технология (софтуер, хардуер, оргуер) → цена/ качество плюс дизайн → фактори на конкурентоспособността (пазарна бизнес среда, фирмен мениджмънт), която позволява да се изработят стратегии (инвестиране, производство, експорт) за повишаване конкурентоспособността на керамичните фирми и техните индустриални продукти.



Фиг.1 Суровина (C_1) – производствена технология (T) – фактори на конкурентоспособността (K)

C_1 - суровина; M_1 – машини; T_1 – технологични съоръжения; X – хардуер; C – софтуер; O – оргуер; T – производствена технология; K_1 – качество на керамичния продукт; D – дизайн; $Ц$ – цена на продукта; $П$ – пазарна бизнессреда; M – фирмен мениджмънт; K – фактори на конкурентоспособността.

Литература

1. Атанасов, Б. И., Й. В. Ковачева, Т. П. Пелов, Цени и ценообразуване, Унив. издат. Стопанство, София, 2003, с.76-78.
2. Бозаджиев, Л., Т. Димова, Л. Дончева, Р. Бозаджиев, Диопсидови пигменти, Науката в условията на глобализацията през XXI век, Международна научна конференция Стара Загора, 1-2 юни 2006 г., 3 с. 389-392.
3. Илиев, Й., Конкурентоспособността в индустриалната политика на страната, Европейската интеграция на България,

- Уроци и предизвикателства, Научна конференция, София, 10-11 ноември 2004, УИ Стопанство, София, 2006, стр. 89-106.
4. **Костов, И.**, Минералогия, Техника, София, 1993, с. 392-394, 452-454.
 5. **Манолов, Н., М. Кандева**, Въпроси на интердисциплинната парадигма в познавателен срез, Четиринадеста научно-техническа сесия КОНТАКТ 2004, Интердисциплинната идея в действие, 28-29 октомври 2004, София, ТЕМПО, София, 2004, стр. 14-33.
 6. Неметални полезни изкопаеми в България: т. I, Екзогенни промишлени минерали и скали, Техника, София, 1988, с. 19-37, 44-120, 131-143, 172-199, 230-247; т. II, Ендогенни промишлени минерали и скали, Техника, София, 1989, с. 62-102.
 7. **Пищ, И. В.**, Синтез диопсидсодержащих пигментов, Стекло и керамика, 3, 22-23, (1981).
 8. **Пищ, И. В., Г. Н. Масленикова**, Керамические пигменты, Минск, Высшая школа, (1987).
 9. Технология на керамичните изделия и метериали, ИК Сарасвати, София, 2003, с.80-82.
 10. **Фекелджиев, Г., В. Андреев**, Синтетичен воластонит – суровина за керамичната промишленост, Строителни материали и силикатна промишленост, 22, 12, 16-18, 1981.
 11. **Харашвили, Е. Ш.**, Тенденции развития керамических пигментов (обзор), Стекло и керамика, 10,20-21 (1985).
 12. **Bozadzhiev, L., A. Popov, R. Bozadzhiev**, X-ray study of synthetic wollastonite, Proceedings 10th international conference on mechanics and technology of composite materials, Sept. 15-17, 2003, Sofia, Bulgaria, p.67-70.
 13. **Bozadzhiev, L. S., R. L. Bozadzhiev**, Wollastonite sintetizada a partir de diatomeas y residuous de carbonato, Qualicer, 3, Pos. 65 – Pos. 67(2004).
 14. **Bozadzhiev, L. S., R. L. Bozadzhiev, L. St. Doncheva**, Synthetic diopside, Qualicer, 3, Pos. 89 – Pos. 92(2006).
 15. **Bozadzhiev, Ljudmil S., Radoslav L. Bozadzhiev, Georgi T. Georgiev and Lina S. Doncheva**, Diopside porcelain tiile, American Ceramic Society Bulletin, 85, 12, 9101-9103, (2006).
 16. **Hanykyr, V.**, Emploi des déchets pour la synthese de la wollastonite, L'industrie céramique, 2, 736, 108-110 (1980).
 17. **Korkin, V. I., T. N. Solnyshkina, N. I. Mamchur, V. M. Kraev, Yu. F. Mikhailov**, Natural diopside product as a prospective ceramic raw material, Glass and ceramics, 41, 3-4, 141-142 (1984).
 18. **Kostilkov, K. S., V. M. Pogrebenkov, V. I. Vereshchagin**, Diopside – the prospective compound of ceramics, Science and Technology, 2001, KORUS'01. Proceedings, The Korean International Symposium on, vol.2, 2001,pp 187-189.
 19. **Kurczyk, H. G.**, Diopside sintetico e wollastonite sintetico – nyove materie prime per ceramica, Ceramurgia, 3, 128-140 (1978).
 20. **Oliveira de Novaes, A., D. Hotsa, A. Oliveira de Silva, R. Piccoli**, Application of diopside minerals in low-temperature porcelain production, Qualicer, 3, Pos.169-Pos.172 (2002).
 21. **Rak, Z.**, Tiles on the base of synthetic wollastonite and diopside, Interceram, 30, 4, 392-395 (1981).

*Radoslav Lyudmilov Bozadzhiev,
University for National and World Economy,
Sofia, Bulgaria
e-mail: profbozadji@abv.bg*