

**การทำดินเหนียวในประเทศให้มีความบริสุทธิ์สูง
โดยวิธีอบแห้งแบบพ่น**

น.ศ.ธนาพรรณ จิระทรัพย์อนันต์



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-172-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**REFINING OF LOCAL BALL CLAY
BY SPRAY DRYING**

Miss Thanapun Jirasupanun

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements
for the Degree of Master of Science in Technology Ceramics**

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

The Title Refining of Local Ball Clay by Spray Drying
By Thanapun Jirasupanun
Department Materials Science
Thesis Advisor Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.

.....
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree

Suchada Kiranandana Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

Thesis Committee

Khemchai Hemachandra Chairman
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

Supatra Jinawath Thesis Advisor
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)

Sutin Kuharung Member
(Assistant Professor Sutin Kuharung, Ph.D.)

Lada Punsukumtana Member
(Lada Punsukumtana, Ph.D.)

ธนาพรรณ จิระทรัพย์อ่อนนัต์ : การทำดินเหนียวในประเทศให้มีความบริสุทธิ์สูงโดยวิธีอบแห้งแบบพ่น (REFINING OF LOCAL BALL CLAY BY SPRAY DRYING) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุพัตรา จินาวัฒน์ , 174 หน้า. ISBN 974-333-172-7.

การทำดินเหนียวล้างในประเทศสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกในปัจจุบัน ใช้ขั้นตอนการผลิตแบบดั้งเดิมโดยวิธีการอัดรีดน้ำเป็นแผ่นซึ่งทำให้มีความชื้นสูง ควบคุมความสม่ำเสมอได้ยากและยังมีคุณภาพด้อยกว่าดินเหนียวล้างที่นำเข้าจากต่างประเทศ แต่มีความเหนียวสูง การศึกษาครั้งนี้จึงได้ศึกษาวิธีการทำดินเหนียวล้างโดยวิธีการอบแห้งแบบพ่นให้มีคุณภาพสูงใกล้เคียงกับดินที่นำเข้าจากต่างประเทศ ซึ่งมีความชื้นต่ำ สอดคล้องกับการใช้งาน

งานวิจัยประกอบด้วยการวิเคราะห์วัตถุดิบดินดำและดินขาวภายในประเทศ และนำมาผสมกันให้มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกับดิน Hypure Vector[®] โดยมีสิ่งเจือปนต่ำที่สุด รวมทั้งคัดเลือกสูตรที่เหมาะสมมาวิเคราะห์สมบัติทางวิทยาศาสตร์ ให้เหมาะสมกับวิธีการอบแห้งแบบพ่น วิเคราะห์สมบัติของเม็ดดินที่ได้ และสมบัติของชิ้นงานหลังการขึ้นรูปโดยการอัดแห้ง

จากการศึกษาพบว่าดินเหนียวล้างในประเทศให้มีความบริสุทธิ์สูงสามารถเตรียมโดยวิธีการอบแห้งแบบพ่นให้มีความชื้นต่ำ มีสมบัติก่อนและหลังเผาทำเทียมกับดินต่างประเทศ และยังคงมีความเหนียวสูง สามารถใช้ผสมในเนื้อดินปั้นสำหรับการขึ้นรูปโดยวิธีเทแบบหรือวิธีอื่นที่ต้องการความเหนียวซึ่งเป็นข้อมูลที่สามารถนำไปปรับปรุงใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรมได้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต ศ.ดร.สุพัตรา จิระทรัพย์อ่อนนัต์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศ.ดร.สุพัตรา จิระทรัพย์อ่อนนัต์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

** 4072269523MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: BALL CLAY / GRANULATION / RHEOLOGY / SPRAY DRYING
THANAPUN JIRASUPANUN : REFINING OF LOCAL BALL CLAY BY SPRAY DRYING. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D. 174 pp. ISBN 974-333-172-7.

Filter pressing, a conventional process, presently employed in the refining of local ball clays for ceramic industries, produces filter cakes with high moisture content. Practically, the consistency of the filter cakes is hard to control and, as a result, the quality of the refined local ball clay is inferior to that of the imported one, in spite of its high plasticity. This study is aimed to produce a high quality, refined ball clay by spray drying which renders low moisture content.

The scope of the study covers characterization of raw materials, one local ball clay and two kaolinite clays, formulation of the recipes with respect to the imported reference (Hypure Vector[®] clay) in terms of chemical compositions, impurities, rheological properties and working performance.

The result proves that the refined ball clay is equivalent to the imported clay in green and fired properties and better in plasticity. It enhances the shaping of ceramic bodies either by casting or by other plastic forming methods. The information obtained opens the possibility of process development in a commercial scale.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา ๒๕๔๖

ลายมือชื่อนิติคุณ สุภาภรณ์ จีระราชกิจจานุเบกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



ACKNOWLEDGMENT

I would like to express my gratitude to Associate Professor Dr. Supatra Jinawath, my advisor, for enthusiastic help and kind suggestion, to Mrs. Aree Poopaiboon and Compound Clay Co., Ltd. for the encouragement and the generous support, to the Graduate school of Chulalongkorn university for the financial support, to Department of Materials Science of Chulalongkorn university and Metallurgy and Materials Science Research Institute for the laboratory support, especially the spray dryer L-8, to – Dr. Aree Thanaboonsombut, Dr. Paisan Setasuwon, Dr. Pakamard Saewong and Miss Vilasinee Wutithirasakon of the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the technical assistance, to Mrs. Jiraprapa Neampan, Department of Geology, for conducting the XRD analysis and also to Miss Jareeya Chirdkiatisak, Mr. Somkiat Pakapinyo and Mr. Saran Matures of MRD-ECC Co., Ltd. for raw materials and supporting data.

I also would like to thank all of my colleagues at the Compound Clay Company's laboratory for their sincere assistance and to my junior friends – Miss Suphasinee Limpanuphap, Miss Pornapa Sujaridworakun, Miss Chiraporn Auechalitanukul and Miss Pawintorn Sudhas Na Ayuthya for their assistance in some part of experiment and affiliation.

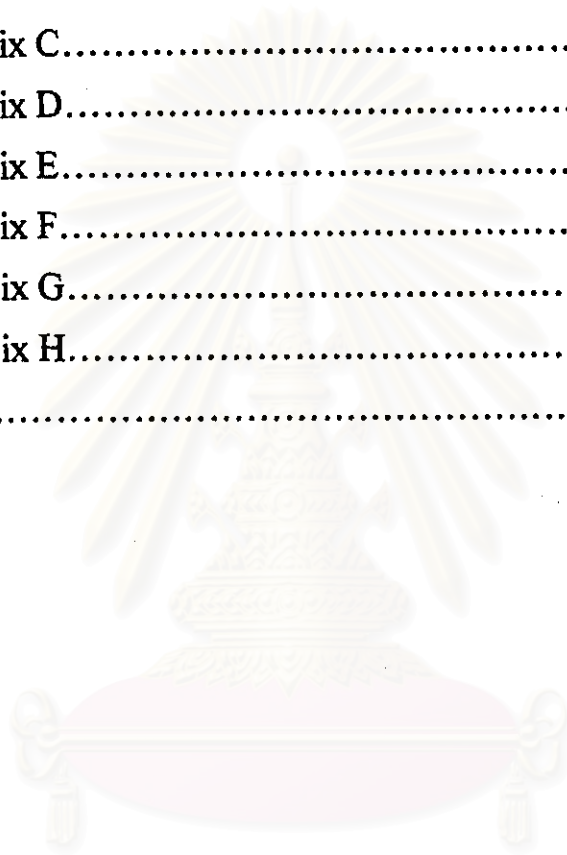
Lastly I gratefully acknowledge my brother-in-law, Mr. Seree Thepsoonthorn for computer scanning and slide presentation, my elder sister, Mrs. Unchalee Jirasupanun for typing manuscript and my father and my mother for taking care of me and giving me the power to achieve as willing.

TABLE OF CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgment	vi
Table of Contents.....	vii
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
Chapter	
1. Introduction.....	1
2. Literature Survey.....	3
2.1 Ball clay and refined ball clay in Thailand.....	3
2.2 Commercial refined ball clay.....	6
2.3 Granulation and Spray drying.....	7
2.3.1 Advantages and disadvantages of spray drying.....	8
2.3.2 Spray drying ceramic powders.....	10
2.4 Spray drying fundamental.....	11
2.4.1 Slurry preparation.....	12
2.4.2 Atomization.....	14
2.4.3 Spray-Air contact.....	18
2.4.4 Drying of Spray.....	19
2.4.5 Separation of dry product from the air	22
2.5 Effect of Organic binder on Characteristics of Granule.....	22
2.6 Dry pressing technical ceramics	26
3. Theoretical Consideration.....	30
3.1 Clay Suspension and Colloidal system.....	30
3.2 Rheology of Slurry.....	39

	Page
3.2.1 Viscosity.....	39
3.2.2 Type of flow.....	40
4. Experiment	45
4.1 Experiment.....	45
4.2 Formulation.....	48
4.3 Slip characterization.....	48
4.4 Spray drying.....	51
4.5 Granule characterization	51
5. Results and Discussion	54
5.1 Results of raw material characterization	54
5.1.1 Chemical composition	54
5.1.2 Mineral composition	55
5.1.3 Thermal analysis	58
5.1.4 Particle size distribution	62
5.1.5 Microstructure by SEM	63
5.2 Formulation of samples	65
5.2.1 Deflocculation curves of samples at 50 wt% solid	68
5.2.2 Particle size distribution.....	69
5.2.3 Physical properties.....	70
5.2.3.1 Green strength	70
5.2.3.2 Fired properties	71
5.3 Slip Characterization.....	74
5.3.1 Deflocculation curve	74
5.3.2 Rheological behavior	77
5.3.3 Green strength	87
5.4 Granule characterization.....	89
5.4.1 General characterization.....	89
5.4.2 Workability of granule on dry pressing.....	100

6. Conclusions and future suggestions.....	113
References.....	116
Appendices.....	119
Appendix A.....	119
Appendix B.....	122
Appendix C.....	133
Appendix D.....	137
Appendix E.....	148
Appendix F.....	150
Appendix G.....	162
Appendix H.....	163
Biography.....	174



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Chemical composition and mineral composition of Thai ball clays.....	4
2.2 Particle size distribution, some physical and rheological properties of Thai ball clays.....	5
2.3 Wall deposit types and causes.....	11
2.4 Comparison of centrifugal and nozzle atomization in spray dryers.....	17
2.5 Common binder choices.....	23
5.1 Chemical analysis of raw materials by XRF compared with Hypure Vector®	54
5.2 Mineral compositions of raw materials by XRD compared with Hypure Vector®	57
5.3 RC formulas and chemical composition by calculation.....	66
5.4 Fired properties of samples compared with Hypure Vector® at 1150°C, 1200°C and 1245°C.....	71
5.5 The results of deflocculant demand (fully dispersion) of each slip.....	83
5.6 n and K of each experimental slip.....	85
5.7 Varied conditions of RC11 for spray drying.....	86
5.8 Slip samples used for characterization and spray drying under fixed condition.....	86
5.9 Flow properties of RC11 granules (Varying spray drying speed conditions).....	89
5.10 Flow properties of RC granules (Fixed spray drying condition).....	90

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Spray dryer in production scale.....	9
2.2 Commercial spray drying ceramic powders.....	10
2.3 The features of the process stages involved in spray drying.....	12
2.4 Powder output from a spray dryer as a function of the weight percent solids in the feed slurry.....	13
2.5 Atomizers used in spray drying ceramics.....	16
2.6 Droplet-Air mixing types common used in spray dryers.....	18
2.7 Evaporation behavior of an atomized droplet.....	20
2.8 Formulas for some water-soluble binders.....	24
2.9 Viscosity grade for some water soluble binder.....	25
2.10 General compaction diagram.....	28
3.1 Schematic representation of the diffuse electric double layer.....	33
3.2 Schematic representation of the structure of the electric double layer according to stern's theory.....	36
3.3 (a) Reversal of charge due to the adsorption of surface-active or polyvalent counterions (b) Adsorption of surface-active co-ions...	36
3.4 Potential energy curve for the Van der Waals attraction and the electric repulsion between particles suspended in an aqueous medium.....	38
3.5 Model of viscous flow.....	40
3.6 Flow curve and viscosity of Newtonian liquid.....	41
3.7 Types of non-Newtonian behavior.....	41
3.8 Pseudoplastic flow.....	42
3.9 Dilatant flow.....	42
3.10 Plastic flow.....	43
3.11 Thixotropic flow.....	44

Figure	Page
3.12 Rheopectic flow.....	44
4.1 Flow chart of experiment.....	50
5.1 XRD patterns of BCW and Hypure Vector®.....	55
5.2 XRD patterns of K325 and B85.....	56
5.3 TG/DTA curves of Hypure Vector.....	59
5.4 DTA and TGA curves of BCW.....	60
5.5 DTA curves of B85 and BCW.....	61
5.6 Particle size distribution of raw materials.....	62
5.7 SEM micrographs of Hypure Vector® and BCW.....	63
5.8 SEM micrograph of B85.....	64
5.9 SEM micrograph of K325.....	64
5.10 Triaxial of refined clay formulas (RC Series).....	65
5.11 Deflocculation curves of slips at 50 wt% solid compared with Hypure Vector®.....	68
5.12 Particle size distribution of selected RC formula.....	69
5.13 Green strength of RC slips at 50 wt% solid compared with Hypure Vector®.....	70
5.14 Fired properties of samples compared with Hypure Vector®.....	72
5.15 RC samples (cast) after firing at 1150°C, 1200°C and 1245°C compared with Hypure Vector®.....	73
5.16 Deflocculation curve of RC11 slip at 40 and 50 wt% solid with and without binder addition.....	74
5.17 Deflocculation curve of RC9 slip at 50 wt% solid with and without binder addition.....	75
5.18 Deflocculation curve of RC9 slip at 60 wt% solid with and without binder addition.....	76
5.19 Variation of shear stress with shear rate of 40% RC11 with 1 wt% binder and 0.08 wt% Na ₂ SiO ₃	77

Figure	Page
5.20 Variation of shear stress with shear rate of 50% RC11 with 1 wt% binder and 0.14 wt% Na ₂ SiO ₃	78
5.21 Variation of shear stress with shear rate of 50% RC9 with 0.10 wt% Na ₂ SiO ₃	79
5.22 Variation of shear stress with shear rate of 50% RC9 with 1 wt% binder and 0.06 wt% Na ₂ SiO ₃ (partially dispersed).....	80
5.23 Variation of shear stress with shear rate of 60% RC9 with 0.55 wt% Na ₂ SiO ₃	81
5.24 Variation of shear stress with shear rate of 60% RC9 with 1 wt% binder and 0.80 wt% Na ₂ SiO ₃	82
5.25 Modulus of rupture (green strength) of RC9 slips before and after spray drying compared with Hypure Vector®	87
5.26 Particle size distribution of RC slips before and after spray drying compared with Hypure Vector®	88
5.27 Granule size distribution of samples by sieve analysis.....	91
5.28 Granule size distribution of samples, measured by stereomicroscope.....	92
5.29 Granule size distribution of Hypure Vector®, measured by stereomicroscope (Ferret method).....	92
5.30 Granule figures of 40%RC11+1 wt% binder+ 0.08 wt% Na ₂ SiO ₃ and 50%RC11+1 wt% binder + 0.14 wt% Na ₂ SiO ₃ (Fixed condition) by stereomicroscope.....	93
5.31 Granule figures of 50%RC9+ 0.10 wt% Na ₂ SiO ₃ and 50%RC9+ 1 wt% binder + 0.06 wt% Na ₂ SiO ₃ (Fixed condition) by stereomicroscope.....	94
5.32 Granule figures of 60%RC9+ 0.55 wt% Na ₂ SiO ₃ and 60%RC9+ 1 wt% binder + 0.80 wt% Na ₂ SiO ₃ (Fixed condition) by stereomicroscope.....	95

Figure	Page
5.33 Granule figures of 50%RC11+ 0.28 wt% Na ₂ SiO ₃ (Varied condition) and Hypure Vector [®] by stereomicroscope.....	96
5.34 Granule figures of 46%RC11 and 46%RC11+1 wt% binder + 0.10 wt% Na ₂ SiO ₃ (Varied condition) by stereomicroscope.....	97
5.35 Granule figures of 50%RC11+ 0.30 wt% Na ₂ SiO ₃ +1 wt% binder and 46%RC11+ 0.30 wt% Na ₂ SiO ₃ + 2 wt% binder (Varied condition) by stereomicroscope.....	98
5.36 Granule deformation of 50%RC9 with 1 wt% binder at various pressures (Fracture surface by SEM x 500).....	103
5.37 Granule deformation of 50%RC9 without binder at various pressures (Fracture surface by SEM x 500).....	104
5.38 Granule deformation of Hypure Vector [®] at various pressures – 7 and 9 MPa (Fracture surface by SEM x 500).....	105
5.39 Granule deformation of Hypure Vector [®] at various pressures – 11 and 13 MPa (Fracture surface by SEM x 500).....	106
5.40 Granule deformation of 60%RC9 without binder at various pressures (Fracture surface by SEM x 500).....	107
5.41 Surface of 60%RC9 without binder at various pressures (SEM x 500).....	108
5.42 Green density of pressed samples.....	109
5.43 %Firing shrinkage of pressed samples at 1150°C-1245°C.....	109
5.44 %Weight loss of pressed samples at 1150°C-1245°C.....	110
5.45 Bulk density and %water absorption of pressed samples at 1150°C-1245°C	111
5.46 XRD patterns of RC9 (1200°C ,1245°C), RC11 (1200°C) compared with Hypure Vector [®] (1200°C).....	114