

ПОВЫШЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Васильева М.Н., Таскин В.Ю.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

Возрастающая дефицитность традиционного сырья, прежде всего глинистого, ежегодное накопление значительного количества отходов различных отраслей промышленности, а также возможность интенсификации технологических процессов, повышения эксплуатационных свойств материалов, получаемых с применением отходов, обуславливает керамическую промышленность как отрасль, для которой вопросы ресурсосбережения являются особо актуальными. В то же время отсутствует системный подход к процессам получения облицовочных керамических материалов на базе природного и техногенного сырья, базирующегося на установлении критериев формирования структуры, прогнозирования и направленного регулирования состава керамических материалов и технологических процессов их получения.

В статье представлены результаты исследований по оптимизации зернового состава кремнеземистых техногенных продуктов для получения облицовочных керамических материалов с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами. Представлена модель облицовочного композиционного материала на базе наполнителя из зерен кварца. Выявлен оптимальный зерновой состав кремнеземистых отходов с целью регулирования плотности упаковки керамических масс на стадии подготовки сырья, формирования и обжига.

Ключевые слова: керамика, горелая земля, «хвосты» обогащения, молибденовые руды, фракция, оптимизация, симплекс.

INCREASE THE PACKING DENSITY OF CERAMIC MATERIALS BASED ON SILICEOUS MAN-MADE MATERIALS

Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Vasileva M.N., Taskin V.Yu.

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk
Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru*

The increasing deficit of conventional raw materials, primarily clay materials, considerable amount of various industrial wastes accumulated annually, as well as the possibility to intensify process flow sheets, increase operating properties of materials produced with use of recycled wastes, causes the growing interest of ceramics industry towards resource saving issues. At the same time there is no systematic approach to processes of producing facing materials on the base of natural and industrial waste materials that would rely on setting the criteria for forming the structure, forecasting and directed adjusting of ceramic material composition and process flow sheets of their production.

The work contains the results of study on improving the grain distribution of high-silica technogenic products for obtaining facing ceramic materials with forecastable operating properties. The study presents a model of facing composite material on the base of quartz grain fill. The optimal grain distribution of high-silica wastes was detected with the purpose of adjusting the packing density of ceramic materials at the stage of feed preparation, moulding and baking.

Key words: ceramics, burnt molding sand, concentration tails, molybdenum ore, fraction, improvement, simplex.

Введение

Существенное изменение номенклатуры керамических материалов и требований к их физико-техническим свойствам вызывает необходимость проработки новых подходов к замене традиционных сырьевых материалов на техногенные продукты. Возрастающая дефицитность традиционного сырья и одновременно возможность повышения эксплуатационных свойств материалов, получаемых с применением отходов, определяют керамическую промышленность как отрасль, для которой вопросы ресурсосбережения являются особо актуальными.

Целью исследований является моделирование структуры облицовочной керамики и выработка теоретических предпосылок и принципов подбора зернового состава техногенного сырья для достижения максимально плотной упаковки структуры, что признано в работе основой для разработки системного подхода по решению проблемы расширения сырьевой базы. Перспективными отходами промышленности для использования в качестве основного компонента керамической массы являются многотоннажные горелые формовочные земли – отход литейного производства машиностроительных предприятий, а также «хвосты» обогащения молибденовых руд Сорского комбината (Республика Хакасия). Горелая земля является преимущественно кварцевым продуктом взаимодействия металла отливки (стальной, чугуна или цветной сплав) с литейной формой. Сорские «хвосты» флотации молибденового концентрата, помимо кремнезема, представлены полевошпатовыми минералами: ортоклазом, альбитом и анортитом. В качестве глинистого компонента керамических масс исследованы каолинито-гидрослюдистая тугоплавкая глина Компановского и полиминеральный легкоплавкий суглинок Садового месторождений. Минералогические типы исследованного глинистого сырья характерны для Сибирского региона.

Методика исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы Netzch. Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли на щековой дробилке ШД-6 и кольцевой мельнице ROCKLABS. Фракционирование сырьевых материалов проведено на ситовом анализаторе ВПТ 220.

Химический состав отходов и других исследованных компонентов облицовочной керамической массы представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных компонентов, масс. %

Наименование материала	SiO ₂ св	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO + MgO	K ₂ O + Na ₂ O	SiO ₂ общ.	п.п.п.
Горелая земля	79,15	3,68	10,14	4,56	2,47	79,15	–
Сорские «хвосты»	62,05	16,52	4,18	6,73	8,12	62,05	2,40
Стеклобой	–	5,81	1,56	10,59	14,70	67,40	–
Глина компановская	4,64	16,20	2,88	2,00	1,56	66,65	10,71
Глина садовая	25,0	13,61	6,60	11,39	4,39	54,02	9,99

Результаты исследований и их обсуждение

В целом модель облицовочного композиционного материала на базе кремнеземистого сырья может быть представлена в следующем виде. В качестве заполнителя композита выступает свободный оксид кремния, источником которого являются техногенные продукты: кварц-полевошпатовый сорский песок и горелая земля, а также крупнозернистые кремнеземистые примеси из глинистого компонента. Крупные зерна кварца составляют практически неизменяемый скелет или «наполнитель», мало вовлекаемый в физико-химические процессы. Наличие скелета из крупных зерен кварца, преобладающего в керамических массах, предопределяет возможность получения облицовочных материалов с незначительными объемными изменениями при обжиге в температурном интервале 950–1000 °С и связанными с этим малыми внутренними напряжениями и деформациями. Роль связующей матрицы выполняют плавни из кварц-полевошпатового сорского песка, стеклобой, а также глинистые минералы. Представленные экспериментальные исследования направлены на достижение плотной упаковки фракций (зерен) в прессовке и готовом изделии. Принцип достижения плотной упаковки кремнеземистых облицовочных масс базировался на достижении строго определенных соотношений отдельных фракций и размеров исходного зерна. В работе реализовывался принцип подбора так называемой прерывной укладки, при которой между зернами заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют. В соответствии с представлениями [2; 6] зерна самой крупной фракции образуют скелет, пустоты которого заполняются следующей фракцией. Новые пустоты могут заполняться третьей фракцией и т.д. Выбор прерывной укладки базировался на известных представлениях возможности достижения при ней большей плотности упаковки [2; 6]. Вариант «непрерывной» укладки для реализации в кремнеземистых облицовочных массах признан неперспективным ввиду невозможности получения заданного соотношения фракций, обеспечивающих максимальную плотность укладки порошка без отсева и пофракционной дозировки.

Для оптимизации фракционного состава кремнеземистых отходов реализован симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси. Оптимизацию фракционного состава проводили на фиксированных составах шихт, соответствующих соотношению компонентов: глина компановская – 20%; кварцсодержащие отходы – 55%; стеклобой – 25% ($\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}} = 1,07$) и глина садовая – 30%; кварцсодержащие отходы – 50%; стеклобой – 20% ($\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}} = 1,07$). Оптимизации подвержены техногенные кремнеземистые продукты фр. - 0,315+0,08 мм (x_1), фр. -0,08+0,056 мм (x_2), фр. -0,056 мм (x_3).

Выбор размера фракций кремнеземистого каркаса, разработанного композиционного материала на стадии подбора прерывных укладок с максимальной плотностью, базировался на предположении, что максимальная по размеру фракция должна быть крупнее минимальной не менее чем в 5 раз. Результаты оптимизации фракционного состава отходов с целью получения максимальной плотности утряски кремнеземистого скелета и шихты на его основе с добавлением глины и стеклобоя, а также достижения минимального водопоглощения обожженных образцов представлены на рисунках 1–3 и в таблице 2.

Таблица 2 – Изменение плотности упаковки кварцевого скелета и керамической шихты от размера и соотношения фракций

Состав сырьевой смеси	Содержание компонентов, масс. %	Размер фракции, мм	Содержание фракций, %	Плотность утряски, г/см ³	Коэффициент упаковки, $K_{\text{ТВ}}$
Сорские «хвосты»	100	-0,315+0,08	100	1,75	0,648
	100	-0,315+0,08 -0,08+0,056	66 34	1,82	0,673
Многокомпонентная шихта 1					
Сорские «хвосты»	55	-0,315+0,08	55	1,66	0,598
стеклобой,	25	<0,056	25		
глинистый компонент	20	<0,056	20		
Многокомпонентная шихта 2					
Сорские «хвосты»	55	-0,315+0,08 -0,08+0,056	36 19	1,53	0,550
стеклобой,	25	<0,056	25		
глинистый компонент	20	<0,056	20		

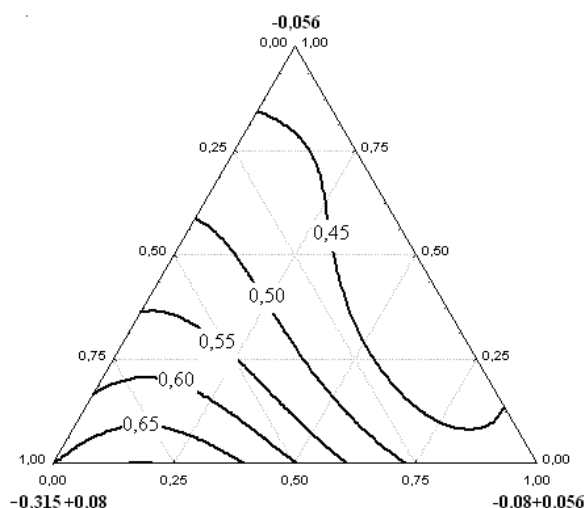


Рисунок 1. Проекция линий равного коэффициента упаковки ($K_{ТВ}$) сорских «хвостов» на трехкомпонентный симплекс.

Анализ данных рисунка 1 свидетельствует, что диапазон достигнутого коэффициента упаковки $K_{ТВ}$ зернистого каркаса из сорских «хвостов» составляет от 0,422 до 0,673, что соответствует пустотности укладки соответственно от 33 до 58%. Следует отметить, что достигнутые значения пустотности укладки многофракционной системы сорских «хвостов», состоящей преимущественно из изометрических зерен неправильной формы, несколько ниже объема пустот при утряске зерен одинакового размера, близких по форме к шарам (до 42%). Максимальная плотность утряски достигается при использовании крупной монофракции сорских «хвостов» (-0,315+0,08 мм – 100 масс.%), а также двухфракционной системы фр. - 0,315+0,08 мм – 85–90 масс.% и фр. -0,08+0,056 мм – 10–15 масс.%. Достижение максимально плотной упаковки непластичных кремнеземистых облицовочных масс на основе преимущественно крупной фракции сорских «хвостов» и горелой земли подтверждает и одновременно расширяет уже существующие представления о достижении плотной укладки в глинистых системах. Существенный рост насыпной плотности и плотности утряски порошков крупной монофракции обусловлен сравнительно большей массой каждой кварцевой частицы при меньшем числе контактов между ними в единице объема [2; 6]. Как следует из рекомендаций [2; 6], при выборе оптимального фракционного состава необходимо учитывать трудность точной дозировки средней фракции и равномерного смешивания с крупной и мелкой фракцией в связи малой потребностью в ней для плотной укладки. Увеличение количества средней фракции фр. +0,08–0,056 мм выше установленных в исследованиях пределов может вызывать раздвижку крупных зерен, а уменьшение ее количества может сопровождаться перетоком мелких фракций из одной поры в другую, что также ведет к разрыхлению упаковки [2].

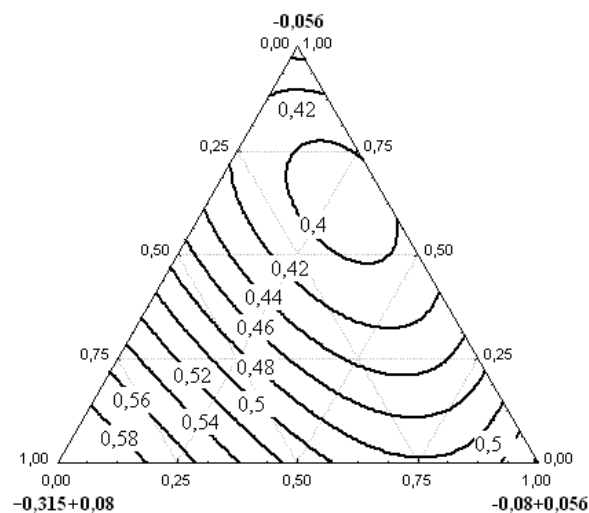


Рисунок 2. Проекция линий равного коэффициента упаковки ($K_{тв}$) шихты (сорские «хвосты» – 55, стеклобоя – 25, глина компановская – 20 масс.%) на трехкомпонентный симплекс.

Несколько иная картина достижения максимально возможной плотности упаковки наблюдается для шихты, содержащей, помимо сорских «хвостов», мелкую (менее 0,056 мм) фракцию глины и стеклобоя при суммарном ее количестве в шихте 45 масс.%. Существенное увеличение содержания мелкой фракции в шихте приводит к существенному снижению плотности упаковки шихты ($K_{тв}$ от 0,39–0,59), что соответствует пустотности укладки шихты – 61–41%). Наблюдаемые закономерности объясняются вполне известным механизмом [6] образования частицами малых размеров рыхлых коагуляционных структур в виде беспорядочных сеток, препятствующих равномерному распределению частиц в объеме и их плотной упаковке. В связи с этим число арочных образований в порошках возрастает, а насыпная масса, т.е. плотность упаковки, уменьшается. Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что с увеличением содержания в шихте тонкодисперсных фракций разница в насыпной плотности шихты и плотности после утряски возрастает до 1,3 раза. Максимальная плотность упаковки шихты достигается при использовании крупной монофракции сорских «хвостов» (+0,315–0,08 мм – 100 масс.%), а также двухфракционной системы (фр. +0,315–0,08 мм – 70 и фр. +0,08–0,056 мм – 30 масс.%). Повышение плотности упаковки вследствие использования регулируемого фракционного состава кремнеземистого техногенного продукта способствует получению спеченных облицовочных образцов с низким водопоглощением (рисунок 3).

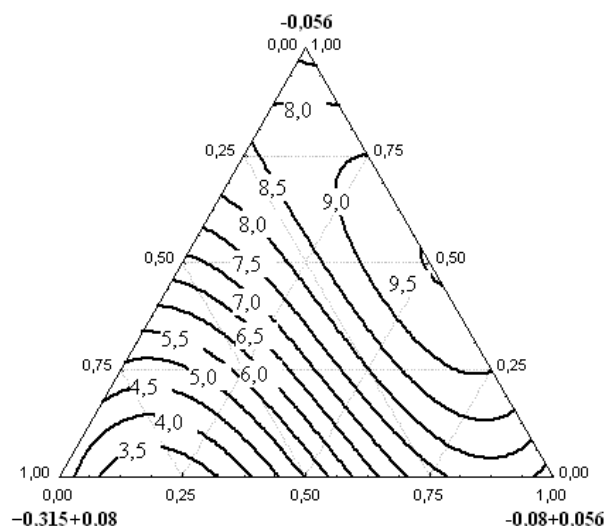


Рисунок 3. Проекция линии равного водопоглощения спеченных образцов на основе горелой земли и компановской глины на трехкомпонентный симплекс при температуре обжига 1000 °С.

Применение монофракций горелой земли и сорских «хвостов» (+0,08–0,056 мм и -0,056 мм) признано нецелесообразным ввиду достаточно высоких значений водопоглощения и низких значений плотности, что вполне объясняется наличием пор в значительных количествах.

Граничным пределом максимального водопоглощения облицовочных масс на основе горелой земли выбрано его значение, соответствующее 5% (граница спекшегося состояния). Достижение заданного показателя возможно в достаточно широких областях, представленных на экспериментальном симплексе. Наиболее предпочтительным является использование кварцевого каркаса двухфракционного состава в следующем соотношении: фракция x_1 10–80 масс.% и x_2 20–90 масс.%.

С целью оптимизации технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе техногенных кварцевых продуктов проведены исследования по выявлению оптимума содержания свободного кварца по отношению к суммарному содержанию плавней ($\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл.}}$) [1; 5]. В результате проведенных исследований установлено, что для глинистых пород различных минералогических типов наблюдается определенная зависимость степени и параметров спекания от соотношения $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл.}}$. Результаты оптимизации технологических параметров получения композиционного материала на основе высококварцевых облицовочных керамических масс и легкоплавкого садового суглинка представлены в программе «Статистика» (рисунок 4).

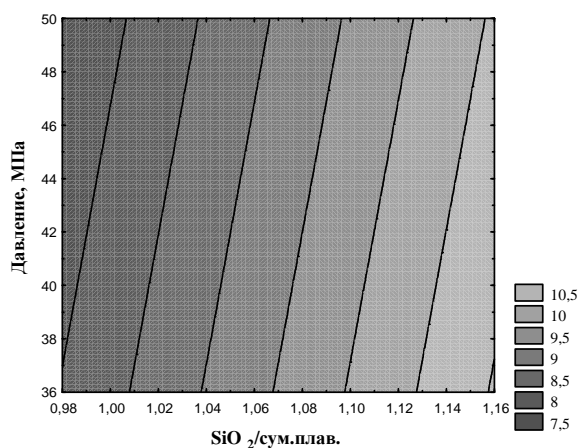


Рисунок 4. Проекция линии равного водопоглощения образцов на основе сорских «хвостов» и глины садовой при температуре обжига 950 °С.

Установлено, что с уменьшением соотношения $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$ и ростом температуры обжига плотность спеченных керамических масс увеличивается, а водопоглощение соответственно уменьшается, что, очевидно, связано с увеличением количества жидкой фазы и интенсификацией процесса спекания. Достигнутая плотная упаковка прессовки на стадии формования также в значительной мере способствует получению менее пористых структур [3; 4]. Характерной особенностью процесса спекания керамических масс, характеризующихся оптимальным значением соотношения $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$ на основе компановской глины и горелой земли является перевод изделия в область спеченного состояния при температурах, на 150° ниже эталонных керамических составов.

Заключение

На базе разработанной модели композиционного облицовочного материала с кварцевым скелетом и предложенного метода осуществления в нем наиболее плотной упаковки выявлены закономерности взаимосвязи величины коэффициента упаковки $K_{\text{тв}}$ кварцевого скелета, керамической шихты в целом и эксплуатационных свойств спеченных образцов в зависимости от соотношения фракций определенного размера, взятых в оптимальных пределах.

Список литературы

1. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М. Способ изготовления облицовочной керамики : Патент России № 2431625. 2011. Бюл. № 29.

2. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства. – М. : Композит, 2005. – 508 с.

3. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса : Патент России № 2420484. 2011. Бюл. № 16.

4. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса : Патент России № 2422399. 2011. Бюл. № 18.

5. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Смесь для изготовления теплоизоляции : Патент России № 2426706. 2011. Бюл. № 23.

6. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы. – СПб. : Стройиздат, 2003. – Т. 1. – 686 с.

Рецензенты:

Толкачев В.Я., д.т.н., профессор, главный технолог ЦПК ООО «Сибирский элемент», г. Красноярск.

Трифанов И.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Управление качеством и сертификация» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева» Министерства образования и науки России, г. Красноярск.