

А. В. Корнилов, Т. З. Лыгина, Е. Н. Пермяков
В. А. Гревцев

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: огнеупорный, глинистый, сырье, активационный, измельчение, мельница, керамика, свойства.

Активационное измельчение огнеупорного глинистого сырья в планетарных шаровых мельницах «Активатор - 2 SL» и «Pulverisette-6» позволяет улучшить прочностные свойства керамических изделий и снизить энергозатраты на их производство. Получена керамика, удовлетворяющая по физико-механическим характеристикам требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к огнеупорным полукислым изделиям марки ПВ, клинкерному фасадному кирпичу, кислотоупорным прямому, клиновому и радиальному кирпичу класса «В» и фасонному кирпичу классов «А» и «Б».

Keywords: refractory, clay, raw materials, activation, grinding, mill, ceramics, properties.

Activation grinding refractory clay raw materials in the planetary ball mill «Activator - 2 SL» and «Pulverisette-6» can improve the mechanical properties of ceramic products and reduce energy costs for their production. Ceramics obtained satisfying physical-mechanical characteristics of requirements of normative and technical documentation for semi-acid refractory products brand «ПВ», clinker facade brick, acid-proof flat, wedge and radial brick «В» class and shaped bricks classes «А» and «Б».

Для получения высококачественной керамической продукции важно обеспечить очень тонкий помол сырья эффективным сухим способом, который используется европейскими производителями клинкерного, облицовочного кирпича и фасадной плитки. Высокое качество помола позволяет интенсифицировать процессы спекания материала, а также снизить энергетические затраты на его обжиг.

Активационное измельчение является одним из эффективных методов создания дефектного состояния в твердых телах. Оно заключается в диспергировании вещества при механических усилиях, превышающих нагрузки в обычных шаровых мельницах.

Разрушение минералов в мельницах повышенной энергонапряженности сопровождаются структурно-химическими преобразованиями – изменяются длины и углы межатомных связей, электронная структура и химический состав веществ. Возникают точечные дефекты, дислокации, деформации и искажения решетки, в результате чего происходит разрыв связей между фрагментами структуры и их распад, завершающийся переходом части вещества в рентгеноаморфное высокорекреационное состояние.

Интенсификация механического диспергирования возможна только за счет увеличения работы мелющих тел, масса которых серьезно не меняется в течение всего процесса. Данное условие отчасти реализуется в вибрационных, планетарных и центробежно-эллиптических шаровых мельницах, используемых для тонкого помола минерального сырья. Принцип действия этих машин основан на интенсивном побуждении мелющих тел, когда взамен сил гравитации, вызывающей падение шаров, используется инерция, центробежные силы и т.д.

Для получения огнеупорных изделий и керамических материалов строительного назначения

используется минеральное сырье как природного, так и техногенного происхождения. При необходимости улучшения его качественных характеристик применяют различные способы модифицирования [1,2].

Целью данной работы было изучение влияния активационного измельчения огнеупорного глинистого сырья в планетарных шаровых мельницах «Активатор - 2 SL» и «Pulverisette-6» на физические характеристики керамических материалов.

Мельница «Pulverisette-6» (Р) фирмы «Fritsch» предназначена для быстрого сухого и влажного измельчения неорганических образцов и механического сплавления. В результате сухого измельчения в зависимости от материала размер частиц может быть меньше 20 мкм. «Активатор - 2 SL» (А) позволяет проводить механохимические реакции и активацию материалов, а также получать наночастицы

Переработку огнеупорной глины в планетарных мельницах проводили в течение различного времени (τ): 2, 5 и 8 минут. Продолжительность механоактивационного воздействия была выбрана с учетом опыта обработки в данных аппаратах других видов нерудного сырья, в том числе и глинистого. Скорость вращения (n) вала мельниц составляла 500 об/мин. Кроме того, на мельнице «Активатор - 2 SL» сырье также обрабатывали при увеличенной скорости - 800 об/мин.

Показатель огнеупорности исследуемого глинистого сырья составляет 1610⁰С. Основными породообразующими минералами являются смектит и смешанослойный минерал, сложенный иллит-смектитовыми слоями с преобладанием неразбухающих иллитовых слоев (55%), кварц (31%), каолинит (11%). По содержанию Al₂O₃ в прокаленном состоянии (20,26%) глина относится к полукислому глинистому сырью. Глина является

умереннопластичной, сильноспекающейся и низкодисперсной.

Исследования по изучению влияния механоактивации глинистого сырья на свойства керамики (прочность к сжатию и водопоглощение) вначале проводились на малообъемных лабораторных образцах-цилиндрах диаметром 15 мм и высотой 20 мм, которые формовались пластическим способом путем набивки в специальную форму. Сырье характеризуется малой чувствительностью к сушке (значение коэффициента чувствительности к сушке по Чижскому больше 180 секунд) и обладает удовлетворительной формовочной способностью (формовочная влажность равна 27,1-35,1%). Образцы обжигали в электропечи при температуре 1000, 1100 и 1200°C. Их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние механоактивации огнеупорного глинистого сырья на водопоглощение и прочность к сжатию керамических образцов

Модель мельницы; п, об/мин. т, мин.;	Температура обжига, °C	Водопоглощение, %	Прочность к сжатию, МПа
Р, 500, 2	1000	8,0	80,5
Р, 500, 5	1000	8,4	82,5
Р, 500, 8	1000	8,4	83,1
А, 500, 5	1000	7,5	94,0
А, 800, 2	1000	7,6	120,4
А, 800, 5	1000	10,1	41,8
А, 800, 8	1000	10,6	52,6
-	1000	7,1	82,6
Р, 500, 2	1100	1,5	124,7
Р, 500, 5	1100	1,2	155,2
Р, 500, 8	1100	0,7	122,4
А, 500, 5	1100	0,8	217,3
А, 800, 2	1100	0,6	175,7
А, 800, 5	1100	1,8	81,9
А, 800, 8	1100	3,9	75,3
-	1100	2,7	120,5
Р, 500, 2	1200	0,2	170,3
Р, 500, 5	1200	0,3	161,0
Р, 500, 8	1200	0,4	139,9
А, 500, 5	1200	0,3	152,1
А, 800, 2	1200	0,4	145,3
А, 800, 5	1200	0,4	71,4
А, 800, 8	1200	0,9	54,7
-	1200	0,4	150,3

В зависимости от модели используемой мельницы, интенсивности и продолжительности механического воздействия прочность к сжатию керамических образцов варьирует в широких пределах (41,8- 120,4МПа при температуре обжига 1000°C, 75,3-217,3МПа при 1100°C, 54,7-170,3МПа при 1200°C). При этом образцы, отформованные из исходного глинистого сырья, имеют прочность 82,6; 120,5 и 150,3МПа соответственно. Максимальное значение (217,3МПа) имеют образцы из

активированного глинистого сырья (в мельнице «Активатор-2SL» при скорости вращения вала 500об/мин. в течение 5 мин.) и обожженные при температуре 1100°C. По сравнению с образцами из исходной глины прочность к сжатию возрастает в 1,8 раза. Обработка глинистого сырья в мельнице «Активатор-2SL» по сравнению с мельницей «Pulverisette-6» является более эффективной.

У образцов, полученных из глины, активированной в данной мельнице при определенных технологических режимах, и обожженных при температурах 1000 и 1100°C, значение прочности к сжатию выше (соответственно на 13-44% и 15-40%). При повышенной температуре обжига (1200°C) несколько прочнее (на 11%) получаются образцы из сырья, активированного в мельнице «Pulverisette-6».

С увеличением интенсивности переработки глинистого сырья в мельнице «Активатор-2SL» (скорость вращения вала возросла с 500 до 800 об/мин при неизменном времени воздействия – 5 мин.) наблюдается значительное снижение прочности образцов к сжатию. У обожженных образцов при температуре 1000°C она уменьшается с 94,0 до 41,8МПа, при температуре 1100°C - с 217,3 до 81,9МПа, при температуре 1200°C - с 152,1 до 71,4МПа. Следовательно, активация глинистого сырья в данной мельнице наиболее эффективна при скорости вращения вала 500об/мин.

При увеличении времени активации с 2 до 8 минут в мельнице «Активатор-2SL» значение прочности к сжатию снижается. Лучший результат получен при механическом воздействии на сырье в течение меньшего времени (2 минут), что является выгодно и с экономической точки зрения. По сравнению с прочностью образцов из исходного сырья прочность керамики из активированной глины (обожженной при температурах 1000 и 1100°C) выше на 44-80%. При повышении температуры обжига до 1200°C более высокое значение (150,3МПа) прочности имеют образцы из исходной глины.

Увеличение времени активации сырья с 2 до 8 мин. в мельнице «Pulverisette-6» приводит к незначительному повышению прочности (с 80,5МПа до 83,1МПа) образцов к сжатию при температуре обжига 1000°C. При температуре обжига 1200°C наблюдается обратная зависимость: прочность с увеличением времени активации снижается соответственно с 170,3 до 139,9МПа. На кривой зависимости прочности образцов, обожженных при температуре 1100°C, от времени активации имеется максимум (155,2МПа) при времени 5 минут.

Прочность к сжатию при увеличении температуры обжига образцов из исходного и активированного сырья в основном возрастает. Однако увеличение температуры с 1100 до 1200°C обжига приводит к снижению прочности образцов, отформованных из сырья, обработанного в мельнице «Активатор-2SL».

Водопоглощение образцов из активированной глины возрастает с 7,1 до 7,5-10,6% (при температуре обжига 1000°C), снижается с 2,7

до 0,7 – 1,8% (при температуре обжига 1100⁰С) или практически остается без изменения (при температуре обжига 1200⁰С).

На основании полученных результатов были выбраны сырьевые шихты для дальнейших исследований на стандартных лабораторных образцах размерами 150х40х40 мм. Критерием для выбора лучших технологических параметров получения активированного сырья являлись значение прочности к сжатию керамических образцов и энергозатраты на проведение механоактивационного процесса. С учетом этого обработку глинистого сырья проводили в планетарной мельнице «Активатор -2SL» в течение 5 и 2 минут и скорости вращения вала 500 и 800об/мин соответственно. Режим обжига данных образцов: а)подъем температуры от 100 до 500⁰С – 7 часов (выдержка при 500⁰С составляла 2 часа), от 500 до 1000⁰С – 12 часов, от 500 до 1100⁰С – 14 часов, от 500 до 1200⁰С – 16 часов; б)выдержка при конечной температуре – 3 часа; с)охлаждение до 50-60⁰С – 24 часа.

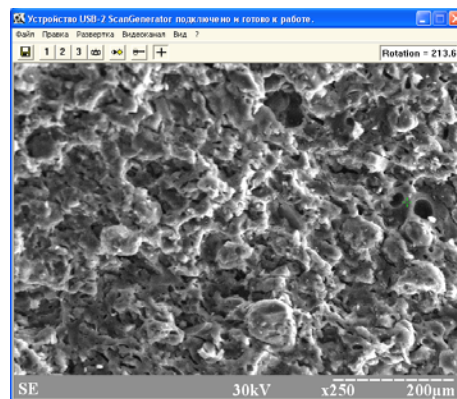
Обработка в мельнице огнеупорной глины позволяет повысить прочность при сжатии лабораторных образцов, обожженных при 1000⁰С, с 33,3 до 55,2 -76,1МПа (в 1,7 - 2,3 раза соответственно). Более эффективна активация глинистого сырья в течение 2 минут при скорости вращения вала мельницы 800 об/мин. В этом случае увеличивается на 14% (с 18,1 до 20,6МПа) и значение прочности при изгибе. Водопоглощение у образцов из активированной глины несколько ниже (на 1,1 -1,8%), средняя плотность (2,28 г/см³ - 2,31г/см³) практически не изменяется. При повышенной температуре обжига (1200⁰С) образцы из активированной глины деформировались, в то время как из исходной глины имеют достаточно высокие прочностные характеристики (прочность при сжатии 77,0МПа, при изгибе 20,9МПа), сопоставимые со значениями для образцов из активированной глины, обожженных при 1000⁰С. Следовательно, использование активированного огнеупорного глинистого сырья позволяет не только повысить прочностные характеристики керамических образцов, но и снизить температуру их обжига на 200⁰С при сохранении на прежнем уровне значений прочности.

Активационное измельчение огнеупорной глины в планетарных мельницах позволило повысить ее реакционную способность и оптимизировать процесс спекания, что и способствовало получению более прочной и низкообжиговой керамики. В результате механоактивации в зависимости от модели используемой мельницы, интенсивности и продолжительности механического воздействия средний размер частиц снижается в 1,1-2,5 раза. Число пластичности у активированного огнеупорного сырья возрастает. Например, в результате обработки глины в мельнице «Активатор-2SL» (n =500 об/мин., τ= 5мин.) оно увеличилось на 15,9% и составило 30,2%, т. е. сырье стало высокопластичным. При этом значение

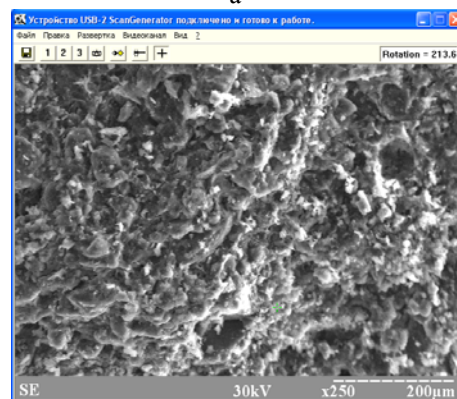
показателя огнеупорности (1595⁰С) глины уменьшилось на 15⁰.

Структура керамики из активированной глины также изменилась. Для полученных керамических материалов она была изучена с применением растровой электронной микроскопии (микроскоп РЭМ-100У). Исследованы поверхности сколов обожженных образцов при 250* увеличении (рис. 1).

Для образцов, полученных из исходной и активированной (n= 800 об/мин τ = 2 мин.) глины, характерен сложный микрорельеф: бугристый, представленный сцементированными зёрнами, содержащий микротрещины и каверны.



а



б

Рис. 1 - Снимки образцов керамики из исходной (а) и активированной (б) огнеупорной глины

Микротопография керамики из активированной глины представляет собой плотную упаковку из хаотично расположенных извилисто-удлиненных частиц с размерами 50-100 мкм, отдельных раковин, пор и изометричных зерен. Текстура поверхности частично скрытокристаллическая, пелитоморфная (характерная для осадочной породы, с размерами частиц < 5 мкм).

Отмечены следующие отличия в морфологии исследуемых образцов. Керамика из активированной огнеупорной глины имеет чешуйчато-лепестковую структуру частиц, в то время как у образцов из исходной глины наблюдается блочно-зернистая структура.

С использованием количественного элементного анализа (на энергодисперсионном

анализаторе рентгеновском - ЭДАР) определен состав керамических образцов как в целом по поверхности, так и в отдельных участках. В образцах из исходной глины зафиксированы следующие элементы: С, О, Al, Si, К, Са, Ti, Fe, Mg, Na, S. Элементный состав керамики из активированной глины отличается отсутствием серы, повышенным количеством углерода (на 5,43%), алюминия (на 2,76%) и кремния (на 3,73%), меньшим содержанием кислорода (на 15,72%).

Керамические образцы были оценены на предмет их соответствия требованиям ГОСТа 390-96 «Изделия огнеупорные шамотные и полукислые общего назначения и массового производства. ТУ», ГОСТа 474-90 «Кирпич кислотоупорный. ТУ», DIN V 105-«Клинкерный фасадный кирпич».

По показателю огнеупорности (1610⁰С и 1595⁰С соответственно) стандарту соответствует керамика, приготовленная как из исходного, так и активированного огнеупорного глинистого сырья. Количество оксидов алюминия (23,57 и 23,56% соответственно) и кремния (68,30 и 68,26%) в керамическом черепке также удовлетворяет требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к огнеупорным полукислым изделиям. Практически такое же количество оксидов (23,15 и 68,46%) зафиксировано в керамике, обожженной при 1200⁰С. Значение пористости открытой находится в пределах 3,7-13,6%, т.е. не превышает требуемые значения. Прочность к сжатию керамических образцов удовлетворяет требованиям стандарта. Активированное огнеупорное глинистое сырье может быть использовано для получения высокопрочных и низкообжиговых (при 1000⁰С) огнеупорных полукислых изделий марки ПВ, предназначенных для кладки различных типов тепловых агрегатов с максимальной температурой применения 1250-1400⁰С.

Для кислотоупорного кирпича регламентируемыми параметрами, кроме водопоглощения и прочности к сжатию, являются кислотостойкость, водопроницаемость и термическая стойкость. Значения вышеперечисленных показателей исследуемых

образцов соответствуют требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к кислотоупорному прямому, клиновому и радиальному кирпичу класса «В» и фасонному кирпичу классов «А» и «Б».

Керамика с содержанием 100% исходной глины и обожженная при 1000⁰С имеет кислотостойкость 98,2%, термическую стойкость – 3 теплосмены, водопроницаемость – 24 часа. Механоактивация глины в течение 2 минут при скорости вращения вала 800 об/мин практически не изменяет данные показатели. Однако следует отметить, что у образцов из активированной глины, обожженных при 1000⁰С, прочность к сжатию значительно выше.

Все исследуемые образцы по значениям водопоглощения, прочности к сжатию, а также морозостойкости (50 циклов) удовлетворяют требованиям и для клинкерного фасадного кирпича (DIN V 105-1).

Таким образом, активационное измельчение в планетарных шаровых мельницах «Активатор -2 SL» и «Pulverisette-6» огнеупорного глинистого сырья позволяет улучшить прочностные свойства керамических изделий и снизить энергозатраты на их производство. Из механоактивированной глины получена керамика, удовлетворяющая по физико-механическим характеристикам требованиям нормативно-технической документации, предъявляемым к огнеупорным полукислым изделиям марки ПВ; клинкерному фасадному кирпичу, кислотоупорному прямому, клиновому и радиальному кирпичу класса «В» и фасонному кирпичу классов «А» и «Б».

Литература

1. Огнеупорные шамотные изделия на основе алюмосиликатных техногенных отходов /С.В. Морозова, Е.Н. Пермяков, А.В. Корнилов, Вестник Казанского технологического университета, Т.15, 10, 78-80 (2012).
2. Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики /А.В. Корнилов, В.П. Лузин, Стекло и керамика, 1, 24-26 (2004).

© **А. В. Корнилов** – д-р техн. наук, «ЦНИИГеолнеруд», technology-geolnerud@yandex.ru; **Т. З. Лыгина** – д-р геолого-минералогических наук, зам. директора ФГБУН ЦНИИГеолнеруд, проф. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, lygina@geolnerud.net; **Е. Н. Пермяков** – канд техн. наук, рук-ль лаб. ЦНИИГеолнеруд; **В. А. Гревцев** – д-р геол.-менерал. наук, «ЦНИИГеолнеруд», atsic@geolnerud.net.

© **A. V. Kornilov** - Doctor of Technical Sciences. Leading researcher at the Department of technological tests in Federal State Unitary Enterprise «Central Research Institute of Geology of Industrial Minerals» (FSUE «CNIIGeolnerud»), technology-geolnerud@yandex.ru; **T. Z. Lygina** – Doctor of geological and mineralogical sciences, Deputy Director of Central Scientific Research Institute of Geology of Non-metallic minerals, Professor of Chair of Technology of Inorganic Substances and Materials of Kazan National Research Technological University, lygina@geolnerud.net; **E. N. Permjakov** Candidate of Technical Sciences. Head of the laboratory at the Department of technological tests in FSUE «CNIIGeolnerud»; **V. A. Grevtsev** - Doctor of Geological and Mineralogical Sciences. Leading researcher at the Department of analytical tests in FSUE «CNIIGeolnerud», atsic@geolnerud.net.