

Р. І. Семеген, В. Л. Кочубей, С. В. Підвисоцький

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА ПОРИСТИХ СКЛОКЕРАМІЧНИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Семеген Р. І., Кочубей В. Л., Підвисоцький С. В., 2018

Досліджено можливість використання монтморилонітохлоритових карбонатно-вмісних глин Яворівського родовища в шихтових складах системи уламки скла–цеоліт–глина. Проведено термічні дослідження різних видів глин Яворівського родовища. Досліджено умови гранулювання маси. Здійснено випал зразків за швидкісними режимами. Одержано легкий пористий матеріал низькотемпературного спікання.

Ключові слова: полімінеральна глина, гранулювання, гранульований скло-кристалічний матеріал, швидкісний режим, низькотемпературне спікання

R. I. Semegen, V. V. Kochubei, S. V. Pidvysotskyi

RESEARCH OF RAW MATERIALS AND MANUFACTURING PARAMETERS OF POROUS GLASS-CERAMIC GRANULATED MATERIALS

© Semegen R. I., Kochubei V. V., Pidvysotskyi S. V., 2018

The article undertakes the research on the possible use of montmorillonitohlorite carbonate-containing clays from Yavoriv deposit in blending stockpiles of the glass-zeolite-clay fragment system. Thermal analysis of different types of clays from Yavoriv deposit was conducted. The conditions for mass granulation were studied. The samples underwent thermal treatment in high-speed modes, resulting in a light porous low-temperature sintering material.

Key words: polymineral clay, granulation, granulated glass-ceramic material, speed-range mode, low-temperature sintering.

Постановка проблеми. Розроблення новітніх технологій з виробництва ефективних конструктивно-теплоізоляційних матеріалів визнано актуальним. Серед широкого спектра таких матеріалів неорганічні гранульовані силікатні матеріали користуються попитом і використовуються в різноманітних сферах – від промислової до медичної.

Ці матеріали різноманітні за видом, формою та фракційним складом, характеризуються добрими теплоізоляційними показниками, значною довговічністю та екологічною чистотою. При цьому слід підкреслити, що з часом їх властивості не змінюються, а самі матеріали не деструктують.

Однак їх широке використання в Україні гальмує низка логістичних проблем, економічні показники та технологічні особливості виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Роль склоподібної фази в таких матеріалах, як блочне та фасонне піноскло, добре вивчено. Поризування цього матеріалу відбувається завдяки декарбонізації в умовах лінійного нагрівання [1]. Така технологія має низку обмежень, не дає змоги

робити будь-які зміни в складі маси і оперує виключно технологічними параметрами: температурою та часом витримки.

Проблема поризування скломаси за рахунок продуктів термодеструкції шаруватими алюмосилікатами потребує уваги. Роль шаруватих алюмосилікатних матеріалів, що містять у своєму складі молекули води, частково досліджено авторами [2,3], однак ґрунтовно не вивчено. У роботах [5,6], показана можливість впливу цеолітомістких туфітів та туфоаргелітів на спучуваність керамзитових мас та виробництва піноскла за класичною технологією.

Автори розробили шихтові склади та способи поризування гранульованих пористих склокерамічних матеріалів на основі системи уламки скла –цеолітовмісний компонент–глина [7,8]. Вплив глинистої складової на поризування піноскла показано і в роботах авторів [4], однак дані щодо впливу мінералогічного складу глини на поризування в роботах не розглянуто.

Під час дослідження встановлено, що ступінь поризування та властивості матеріалу значною мірою залежать від хімічного складу компонентів, мінералогічного складу глинистої складової та цеолітів.

Особливого значення при шлікерному способі підготовки маси набуває глиниста складова, яка забезпечує реологічні показники шлікеру, що впливають на інтенсивність мелення, надалі за умов гранулювання забезпечує міцнісні характеристики напівфабрикату.

Тому розроблення складів мас зі вмістом водовмісних алюмосилікатів різного мінералогічного складу, а також технологічних параметрів гранулювання матеріалу та дослідження параметрів його поризування є актуальним як з наукового, так і технологічного поглядів.

Мета роботи. Дослідити можливість використання глинистої сировини Яворівського родовища в шихтових складах для виготовлення пористих склокерамічних матеріалів низькотемпературного спікання. Дослідити роль глинистої складової в процесі гранулювання матеріалу. Розробити температурні режими випалу мас та дослідити властивості одержаних зразків.

Експериментальні дослідження і обговорення результатів. Дослідження проводили на шихтових складах системи уламки скла–цеоліт–глина. Склади розроблених мас подано в табл. 1. Використано цеолітовий туф Сокирницького родовища та уламки віконного скла. У попередніх роботах автори досліджували різноманітні глини, що відрізняються як за складом, так і за властивостями. Однак найбільшу ефективність забезпечує глина Яворівського родовища.

Глина доволі різноманітна за кольором, який змінюється від світло-коричневого до темно-сірого. Середня густина – 1,57–1,84 г/см³. Число пластичності понад 26–28, вміст глинистої фракції – понад 83,5 %. Глина низькотемпературного спікання.

Однак варто зазначити, що під час польових досліджень родовища встановлено неоднорідний характер його покладів. Висота покривного шару становить від 0,5 до 1,2 м. Верхній шар представлений буровато-сірою глиною, що містить до 45–58 % бурих включень; висота цього шару становить 2,3–3,1 м. Нижній шар має щільну однорідну будову насиченого сірого кольору. В окремих місцях нижній шар пронизується тонкими пластами щільної маси білого кольору завтовшки 0,25–0,30 м.

Це актуалізує роботу з дослідження ролі складу глини в процесі гранулювання та поризування матеріалу.

Термічний аналіз глини проводили на дериватографі системи Q – 1500D системи Паулік–Паулік–Ердей, під'єднаному до персонального комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря. Еталонною речовиною слугував алюмінію оксид. Маса зразків становила 500 мг.

Результати комплексного термічного аналізу зразків глин наведено в табл. 1 та оцінено відповідно до даних [9, 10]. Термограму зразка нижнього шару глини наведено на рис. 1.

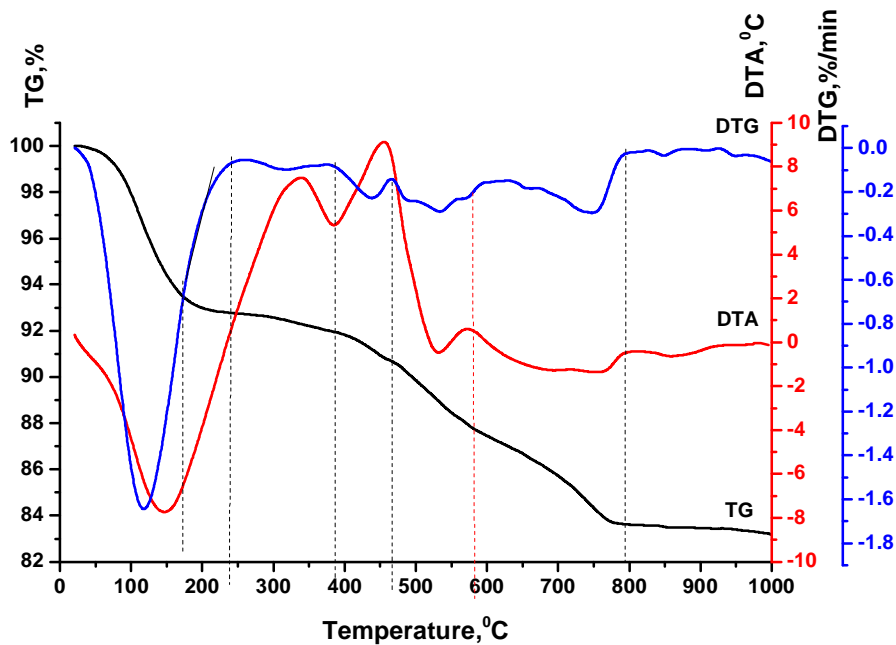


Рис. 1. Термограма нижнього шару глини сірого кольору

Таблиця 1

Результати комплексного термічного аналізу зразків

Зразок	Стадія	Темп. інтервал, °C	Втрата маси, %	Процес	Максимум ефекту, °C
Нижній шар (сіра глина)	I	20–173	6,51	втрата фізичної води	147
	II	173–240	0,71	втрата адсорбційної води	
	III	240–387	0,82	розклад органічної складової, втрата міжпакетної води	339
	IV	387–467	1,28	згорання органічної складової	455
	V	467–581	2,92	втрата конституційної води	531
	VI	581–794	4,12	розклад карбонатів	–
	VII	794–1000	0,41	аморфізація структури	–
	Сумарна втрата маси		16,78		
Верхній шар (коричнева глина)	I	20–158	7,70	втрата фізичної води	126
	II	158–221	1,42	втрата адсорбційної води	
	III	221–405	1,11	втрата міжпакетної води	–
	IV	405–652	3,10	згорання органіки, втрата конституційної води	496
	V	652–863	0,70	втрата конституційної води, розклад карбонатів	–
	VI	863–1000	0,13	втрата конституційної води, формування нової фази	920
	Сумарна втрата маси		14,16		
Опока	I	20–138	1,34	втрата фізичної води	116
	II	138–208	0,20	втрата адсорбційної води	
	III	208–308	0,10	втрата міжпакетної води	–
	IV	308–727	3,06	втрата конституційної води	532
	V	727–1000	37,23	розклад карбонатів	898

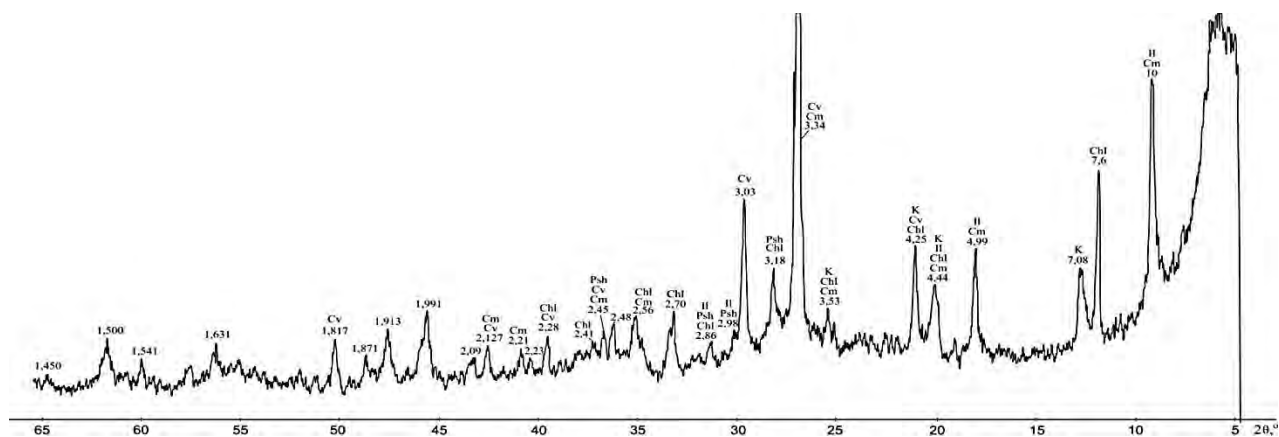


Рис. 2. Дифрактограма сірої глини Яворівського родовища

За результатами термічного аналізу нижнього шару сірої глини на першій та другій стадії як термолізу відбувається втрата фізичної та адсорбційної води. Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій диференційного термічного аналізу (ДТА) з максимумом за температури 147°C. Поява чітких екзотермічних ефектів на кривій ДТА на третій та четвертій стадіях термолізу з максимумом за температур 339°C та 455°C відповідає вигоранню органічної складової у пробі. У цьому самому температурному інтервалі втрачається міжпакетна вода. Поява чіткого ендотермічного ефекту на кривій ДТА, з максимумом за температури 531°C на п'ятій стадії термолізу відповідає втраті конституційної води, зв'язаної монтморилонітовою складовою проби. Інтенсивна втрата маси проби на шостій стадії термолізу відповідає розкладу карбонатної складової проби, наявність якої підтверджено даними рентгенофазного аналізу (рис.3). Цей процес супроводжується ендотермічним ефектом на кривій ДТА без чіткого екстремуму. Втрати при прожарюванні (ВПП) за 1000°C становлять 16,78 %, що зумовлено наявністю значного вмісту карбонатної складової.

Рентгенофазовим аналізом (рис. 2) встановлено наявність глинистих мінералів монтморилонітохлоритного складу, що підтверджується наявністю дифракційних максимумів, відповідно, 4,47;3,06;2,60;2,45; 2,22; 2,13Å, характерних для монтморилоніту, та 9,48; 7,6; 4,46: 3,52; 3,18; 2,90;2,70; 2,56; 2,42 2,28Å, характерних для хлориту. Причому інтенсивність піків хлориту є більшою порівняно з піками монтморилоніту.

Наявність кварцу підтверджується присутністю піків 4,25; 3,33; 2,45; 2,28; 2,12Å, польові шпати представлені дифракційними максимумами 4,25; 3,33; 2,45; 2,28; 2,12 Å. У глині присутня калієва слюда 10,03; 5,00; 4,52; 3,50; 3,34; 3,20; 3,09Å, та карбонатна складова представлена кальцитом – 3,02; 2,49; 2,27; 2,08;1,91 Å.

Для дослідження впливу глинистої складової на процеси поризування матеріалу розроблено ряд складів мас на основі сірої монтморилонітохлоритної глини (табл. 2), кількість якої змінювалась в межах 10–30 мас. %.

Таблиця 2

Склади розроблюваних мас

№ з/п	Шифр маси	Компонент маси та його вміст, мас. %		
		склобій	цеоліт	глина
1	М-1	75	15	10
2	М-2	65	15	20
3	М-3	55	15	30

Масу готували шлікерним способом, розмелюючи в кульовому млині за вологості 40 %. Цеоліт та уламки скла перед введенням до маси подрібнювали до повного проходження крізь сито з розміром вічка 3мм. Розмелення здійснювали до повного проходження крізь сито 0,315 мм. З висушеного до повітрянно-сухого стану шлікеру готували преспорошок, перетираючи масу крізь сито з розміром вічка 1,25 мм. Дослідні зразки формували у вигляді циліндрів діаметром та висотою 16 мм. Варто зазначити, що за вологості 10–13 % маса добре формується, а готові гранули є достатньо щільними. Їхня середня густина збільшується із збільшенням кількості глини і відповідно становить 1,66; 1,68 та 1,74 г/см³.

Поризування гранул здійснювали в лабораторній печі за швидкісним режимом без термопідготовки, за температур 850, 900, 950 та 1000°C із тривалістю витримки за відповідної температури 10 та 20 хв. Результати досліджень поризованих гранул із витримкою 10 хв за максимальної температури подано на рис. 3.

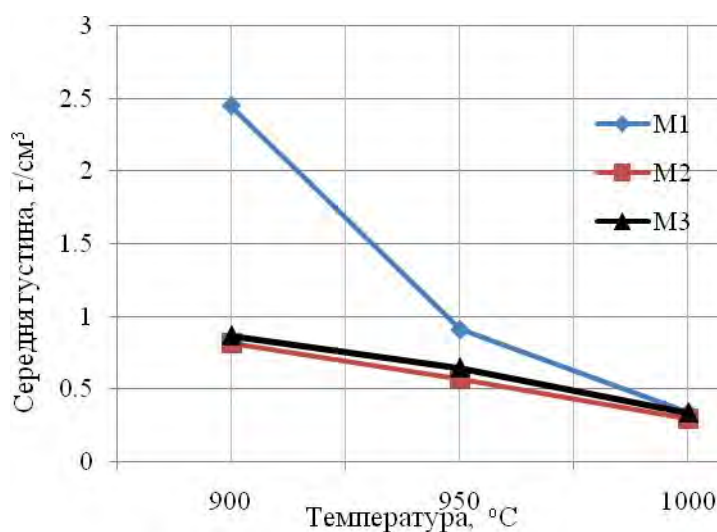


Рис. 3. Вплив температури на поризування гранул

Необхідно зазначити, що вміст глини та температура суттєво впливають на ступінь поризування зразків. Так, маса М-1 з 10 мас. % за 900 °C спікається без поризування, що, ймовірно, пов'язано з недостатньою кількістю склоподібної та газової фаз. Збільшення вмісту глини до 20 та 30 мас. % покращує поризування гранул, їх середня густина відповідно становить 0,82 та 0,87 г/см³. Збільшення температури поризування до 950 та 1000°C призводить до зменшення середньої густини гранул. Так, за температури 1000 °C за 10 хв поризування вона для трьох мас становить 0,34; 0,30 та 0,34 г/см³ відповідно.

Збільшення часу витримки під час поризування гранул до 20 хв не суттєво впливає на ступінь поризування. Характер зміни середньої густини залежно від температури є аналогічним, що і для дослідів з 10-хвилинною витримкою. Найкраще поризуються зразки за температури 1000°C, а значення середньої густини відповідно для трьох мас становить 0,33; 0,29 та 0,30 г/см³, водопоглинання – 3,09; 5,04 та 4,42 мас. %, загальна пористість, відповідно, становить 87,55; 89,06 та 88,68 %. При цьому варто зазначити, що зовнішня поверхня гранул є щільною, однорідною, а внутрішня порова структура зразків рівномірно дрібнозерниста з переважанням пор, менших за 1,5 мм. На основі проведених досліджень можна стверджувати, що оптимальною для подальших досліджень є маса, що містить 20 мас. % сірої глини.

Для розроблення технологічних параметрів одержання гранульованих склокерамічних матеріалів досліджено умови гранулювання розробленого складу маси. Порівнювали якість гранулювання маси, використовуючи порошок розмеленого тарного скла, який використовується для одержання піноскла за класичними технологіями [1]. Гранулювання здійснювали, використовуючи лабораторний барабанний гранулятор діаметром 500 мм та довжиною робочої зони 450 мм. Для

забезпечення гранулювання порошок постійно змочували водою. Розпилення проводили за допомогою пневморозпилювача, що забезпечував утворення суцільного потоку дрібних крапель води, який спрямовували на шар маси. Під час постійного перекошування зволоженої маси утворювались гранули кулеподібної форми різноманітного діаметра.

Проба гранулювання склопорошку з дисперсністю, що характеризується повним проходженням крізь сито 0,315 мм, не дали позитивного результату. Склопорошок не гранулювався у значному діапазоні зміни вологості, що змінювали в межах від 6,0 до 12,5 %. За вологості понад 12,5 % спостерігалось інтенсивне налипання матеріалу на бокову поверхню гранулятора.

Досліди з гранулювання розробленої маси показали позитивний результат. Так, за вологості 9,5 % спостерігається процес гранулювання; при цьому маса не залипає на поверхні гранулятора. За 5 хв роботи гранулятора порошок вологістю 15,5 % перетворюється на гранули, 48 % з яких становить фракція 3–10 мм, а 52 % – фракція 0–3 мм. Середня густина висушених гранул за фракційним складом становить 1,76 та 1,81 г/см³, а насипна густина – 739 та 844 кг/м³ відповідно. Висушені гранули характеризуються значною міцністю. Під час окатування у лабораторному млині діаметром 30 см з тривалістю 15 хв втрата маси становить 3,4 %, що є добрим показником їх твердості і буде позитивно проявлятися в процесі поризування в обертовій печі.

Процес поризування одержаних гранул досліджували в лабораторній печі за швидкісним режимом без термopідготовки, за температур 850, 900, 950 та 1000 °C із тривалістю витримки за відповідної температури 15 хв. Під час експерименту встановлено, що за температури 850 °C гранули поризуються незначно, що є характерним для двох фракцій. Підвищення температури до 900 та 950 °C значно інтенсифікує цей процес. За температури 950 °C і 15 хв витримки гранули, поризуючись, починають частково злипатись. За температури 1000 °C гранули двох фракцій поризуються інтенсивно, їх поверхня обтоплюється, гранули деформуються, втрачаючи свою форму.

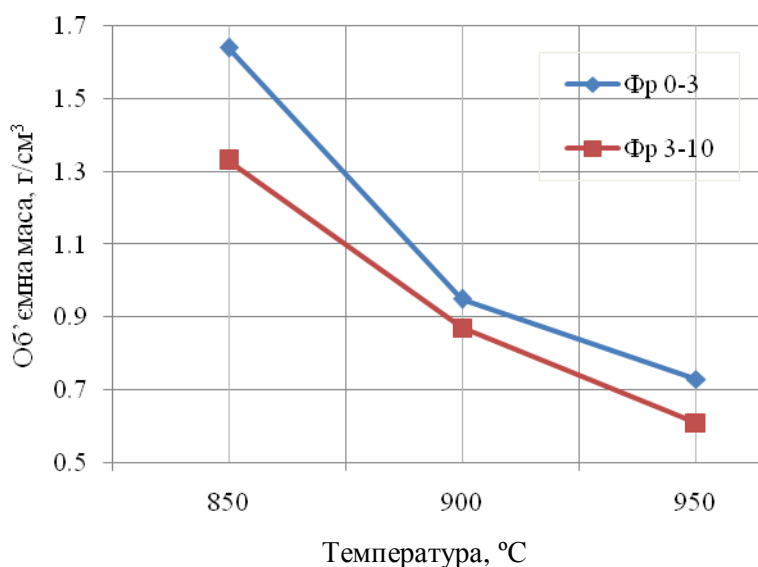


Рис. 4. Вплив температури на поризування гранульованого матеріалу

Зменшення тривалості витримки до 3 хв за температури 1000 °C забезпечує добру поризацію матеріалу, однак цей режим потребує додаткового технологічного доопрацювання. Результати досліджень подано на рис. 4–6.

Середня густина гранул фракції 0–3 мм становить 0,34 г/см³, а фракції 3–10 мм – 0,30 г/см³. Гранули округлої форми зовні мають тоненьку щільну кірку, а середина рівномірно пориста, причому переважають пори округлої форми замкнутого типу.



Рис. 5. Зовнішній вид гранульованого матеріалу, отриманого в лабораторних умовах

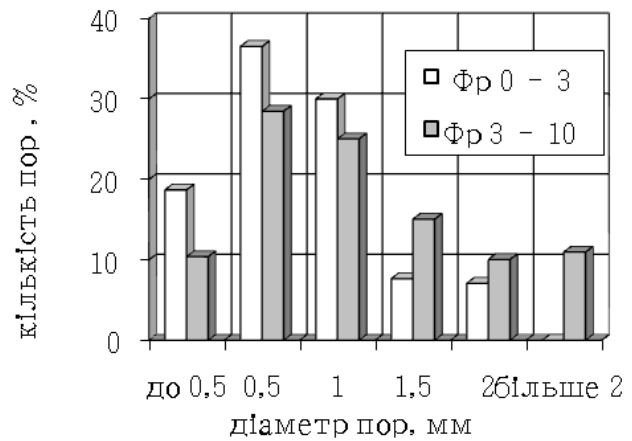


Рис. 6. Гістограма пористості зразків М-2 ($T=950^{\circ}C$)

Висновки. Встановлено можливість використання сірих полімінеральних глин монтморілонітохлоритного складу Яворівського родовища як компонента маси для одержання гранульованих пористих склокерамічних матеріалів із середньою густиною $0,28 - 0,33 \text{ г/см}^3$ за швидкісним низькотемпературним процесом. За результатами комплексного диференційно-термічного, термогравіметричного та рентгенофазового аналізів визначено мінералогічний склад глин. Показано ефективну роль глини в процесі гранулювання маси. Встановлено технологічні параметри поризування матеріалу.

1. Демидович Б. К. Производство и применение пеностекла. – Минск, 1972. 2. Нікітін С. В. Пористі склокристалічні матеріали на основі природної та вторинної сировини: автореф. ... канд.тех. наук. – Дніпропетровськ, 2014. 3. Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол / А. А. Крупа. – К.: Вища школа, 1978. – 136 с. 4. Про можливість отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин / Я. І. Білий, Я. І. Кольцова, С. В. Нікітін // Вісник НТУ "ХПІ". – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 138 – 146. 5. Семеген Р. И. Легкие заполнители для бетонов из цеолитсодержащих пород Карпат: автореф. ... дис. канд. техн. наук. – Львов, 1990. 6. Зонхив М. М. Пеностекло на основе стеклобоя и горных пород с повышенным содержанием кристаллических фаз: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / М. М. Зонхив; Восточно-Сибирский Гос. технолог. ун-т. – Улан-Удэ, 2009. – 33с. 7. Патент UA 115850 С2, 10.02.2017. 8 Патент на корисну модель № 76210 від.25.12.12. 9. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. 10. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974.