
Лекция 12

Способы повышения качества глинистых пород

План лекции:

- Регулирование технологических свойств глиняных масс.
 - Механический и физический способы обработки глинистых пород.
 - Химическая активация глинистых материалов.
 - Биологическая обработка глинистых пород.
 - Метод комплексной активации глинистых пород.
-

- Для повышения качества керамических изделий разработано значительное количество способов управления механическими и физико-химическими свойствами глинистых пород, конечной целью которых является разрушение их природной структуры.
- Процессы направленного структурообразования в таких системах возможны лишь в условиях непрерывного разрушения структур с обратимыми (по прочности) контактами между частицами дисперсной фазы.
- Изменение энергетического состояния вещества при этом принято называть **активацией**.
- Способы активации глинистого сырья в технологии стеновой и строительной керамики в зависимости от характера воздействия подразделяют на физический, механический, химический, биологический, и **комплексный**

Известны следующие технологические и физико-химические способы воздействия на глинистые породы с целью улучшения их качества:

- механическая дезагрегация сырья;
 - пластическая переработка глинистых дисперсий;
 - вылеживание предварительно переработанной массы;
 - паропрогрев массы;
 - вакуумирование формовочной массы;
 - обработка гидрофильными и гидрофобными ПАВ;
 - ионный обмен на поверхности частиц глинистых минералов;
 - дегидратация;
 - ультразвуковое диспергирование;
 - электроимпульсная обработка в водной среде.
-

-
- После отмеченных воздействий достигаются следующие эффекты соответственно указанным способам:
 - - разрушение природной структуры и повышение дисперсности сырья;
 - - образование более прочных связей между частицами, повышение пластичности, прочности и улучшение формовочных свойств;
 - - ускорение процесса самодиспергирования агрегатов и повышение пластичности;
 - - уменьшение вязкости дисперсий, уменьшение формовочной влажности, снижение чувствительности к сушке и повышение прочности готовых изделий;
 - - уменьшение формовочной влажности, улучшение формовочных свойств, повышение прочности высушенных и обожженных изделий;
 - - дегидратация и применение ПАВ изменяют поверхностные свойства минералов
-
- Последние четыре способа, несмотря на физико-химическую эффективность, практически не применяются из-за их низкой технологичности, повышенной энерго- и металлоемкости.
-

Физическая (естественная и технологическая) обработка глинистых пород

- На стадии глиноподготовки и формирования шихты при пластическом способе применяют следующие технологические приемы, способствующие повышению качества сырца и готовых изделий: вымораживание глинистой породы, зумпфование, подогрев массы, вакуумирование, виброформование
- **Вымораживание глинистой породы** обладает высокой технологической эффективностью.
- Сущность способа заключается в том, что разрыхленную породу замачивают и в таком состоянии подвергают примерно годовичному вылеживанию на открытом воздухе.
- Под влиянием многократных циклов замораживания и оттаивания вода, замерзая в мельчайших капиллярах глиняных частиц и увеличиваясь при этом в объеме, разрушает связи между ними, диспергируя частицы глины.
- Вследствие этого возрастает удельная поверхность глинистых частиц, более полно завершаются процессы набухания, увеличивается количество связанной воды, обуславливающей более высокую прочность изделий из глинистого теста и улучшаются их формовочные и сушильные свойства.

- **Зумпфование** - распространенный способ активации глинистого сырья вылеживанием, когда добытая летом глина складывается в бурты шириной 1,5-2,0 м, высотой 0,75-1,00 м и заливается водой.
- В течение 3-4 лет глина подвергается воздействию природных факторов, включая замораживание и оттаивание, увлажнение и высушивание.
- Изменение структуры природного сырья и его реологических свойств при этом происходит за счет адсорбционного понижения прочности.
- В результате этого процесса улучшаются формовочные и сушильные свойства глины и снижается брак при формовании, сушке и обжиге изделий.

- Вылеживание глины повышает производительность глиноперерабатывающего оборудования и пресса на 20 % и примерно в такой же пропорции снижает расход электроэнергии.

- Наличие микротрещин позволяет жидкости проникать в поверхностный слой материала и образовывать в трещинах тончайшие пленки, обладающие значительным избытком свободной энергии, возрастающим с уменьшением толщины пленки. Чтобы уменьшить свободную энергию, пленка жидкости стремится "утолститься" в микротрещине, оказывая расклинивающее давление на стенки трещины.

- Кинетика всасывания зависит от вязкости жидкости, поэтому для интенсификации процесса разрушения следует добавлять ПАВ или электролиты. Для каждого минерала существуют свои, наиболее эффективные добавки: для кварца $AlCO_3$, $NaCl$, $MgCO_3$ - нафтеновое мыло; для глинистых минералов - $NaCl$.

- Физическая активация сырья вылеживанием улучшает технологические свойства сырья, но не обеспечивает удаления крупных посторонних и карбонатных включений, не эффективна при плотных и вязких глинистых породах, требует больших площадей и времени.
- К физическим способам активации можно отнести также методы, которые в настоящее время выполнены только на уровне лабораторных исследований: обработка дисперсий высоковольтным импульсным разрядом, магнитная обработка воды затворения, использование ультразвука и др.
- **Подогрев массы.** В глиносмесителе осуществляют паро- или газопрогрев глиномассы при температуре 50-80°С через систему нагревательных трубок, что облегчает работу головки пресса и подготавливает отформованное изделие - сырец к более быстрой сушке.
- **Вакуумирование.** При формовании керамического кирпича и камней используют пресса с вакуум-камерой, в которой создается разрежение порядка 600-740 мм рт.ст. При этом происходит удаление воздуха и частично паров воды из глиномассы, благодаря чему масса становится прочнее в сушке и обжиге.
- При вакуумировании уменьшается на 1-2% влажность глиномассы и на 25-30 % уменьшается усадка керамических изделий при сушке и обжиге.
- При формовании более пластичных масс вакуумирование должно быть более глубоким.
- **Виброформование** - технологический прием решения задачи устранения свилеватости в отформованных изделиях.
- При этом осуществляется вибрация глиномассы при движении в головке и мундштуке пресса. Вибрация способствует своеобразному разжижению глиномассы по всему объему.
- В настоящее время теория изменения тиксотропных свойств глиняных масс при действии на них вибрации практически не исследована

- **Химическая активация** заключается в том, что в дисперсионную среду вводятся поверхностно-активные вещества, электролиты или водорастворимые полимеры - универсальные регуляторы свойств технических дисперсий.
- Химическая активация суглинков с помощью ПАВ улучшает не только реологические и сушильные свойства масс, но и качество обожженных изделий: марка кирпича повышается на 1-2 единицы, Кроме поверхностно-активных веществ в технологии широко используются электролиты, щелоче- и кислотосодержащие добавки-отходы.
- Введение в глиномассу добавок слабоконцентрированной (рН 4,5-5,0) ортофосфорной кислоты способствует снижению кажущейся энергии активации твердофазных реакций и интенсификации в них процессов силикатообразования и диссоциации кальцита.
- Гидролизный лигнин, имеющий в своем составе химически активные компоненты комплексно воздействует на свойства глиномасс.
- Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), отходы нефтехимической и металлообрабатывающей промышленности содержат 3-5 % эмульсии "вода-масло", водные растворы органических продуктов с добавками эмульгаторов, ингибиторов коррозии, легирующих и бактерицидных веществ.
- Использование СОЖ в керамическом производстве возможно в качестве пластификаторов, понизителей вязкости суспензий, в качестве веществ, регулирующих упруго-пластические свойства керамической массы при формовании, интенсификаторов процесса сушки.

- **Биологическая активация** - метод регулирования свойств глинистого сырья, с использованием жизнедеятельности бактерий, участвующих в разложении органических веществ и разрушении глинистых минералов
- Наибольшей степени воздействия бактерий подвергается монтмориллонит (разрушается 62,3 % массы исходного минерала, переходит в раствор 48,9 %), гидрослюда (соответственно 38,1 и 29,6 %) и каолинит (33,4 и 23,1 %). Кварц практически не разрушается.
- Разрушение и растворение минералов силикатными бактериями связывают с действием выделяемых ими органических кислот, катализируемых ферментами. Водорастворимые соединения, образующиеся под воздействием бактерий на минералы, проявляют себя в комплексе как поверхностно-активные вещества.
- При обработке глин силикатными бактериями их свойства существенно меняются: в 1,2-1,5 раза увеличивается удельная поверхность; в 1,7-2,1 раза - емкость поглощения; в 1,1-1,2 раза - связующая способность.
- Приводит к повышению числа пластичности для умеренно пластичного сырья на 40-50 %.
- Биологическая обработка глинистых пород позволяет на 15-20 % увеличить содержание в ней коллоидных частиц размером менее 0,001 мм и повысить прочность обожженных изделий на 5-7 МПа.
- Практический опыт использования биологических методов активации глинистого сырья показал их высокую эффективность за счет повышения качества шихты, снижения топливно-энергетических затрат при изготовлении изделий и улучшения физико-механических свойств керамического черепка.
- Заслуживает внимание исследователей метод **комплексной активации** глинистых пород, а также активация глиномасс и глинопорошков на стадии их перемешивания, формования и грануляции.
- Поверхностная обработка сырцовых гранул активными химическими реагентами обеспечит хорошую влагонепроводность отформованных изделий и спекаемость их при обжиге.

Механические способы активации

- Перспективным способом активации сырья в технологии стеновой и строительной керамики является механический.
- Для разрушения природной структуры и улучшения керамико-технологических свойств глинистого сырья и добавок применяются следующие способы измельчения: «свободный» удар (дезинтегратор, молотковая дробилка, шахтная мельница); "стесненный" удар (шаровая и стержневая мельницы); сжатие (валковая дробилка); сжатие со сдвигом (бегуны).
- Работа дезинтеграторов, молотковых дробилок приводит к большому пылеобразованию.
- Шахтная молотковая мельница приводит к высокому расходу электроэнергии.
- Ударная обработка материала значительно ускоряет процесс обжига изделий.
- Активационное диспергирование в струйной мельнице, не вызывая существенного увеличения дисперсности монтмориллонита и гидрослюд, приводит к увеличению числа пластичности на 25-40 %, снижению огнеупорности на 20-120°С, переходу сырья из группы среднеспекающегося в группу сильноспекающегося.

■ **Активация сырья при полусухом прессовании.** Тонкое измельчение в производстве керамического кирпича полусухим способом прессования - одно из наиболее эффективных средств подготовки сырья перед последующими операциями. Оно позволяет не только существенно изменять технологические свойства глин, но и влиять на ход термических превращений в порообразующих минералах.

- По своим последствиям методы диспергирования можно разделить на три группы.
- **К первой группе** относится механическая активация сырья в агрегатах с удельной энергонапряженностью от 3,8 до 18,2 кВт/т: в дезинтеграторах, валковых, молотковых и конусных дробилках
- Недостатки такой схемы переработки: нестабильность гранулометрического состава порошка, неравномерная пофракционная влажность, сложность применения корректирующих добавок, запыленность и загазованность помещений.
- Чаще всего перед помолом требуется дробление и подсушка сырья, а его измельчение обеспечивает дисперсность с содержанием частиц менее 0,5 мм до 50 %. Такой помол эффективен для устранения вредного влияния карбонатов, если их массовая доля не превышает 5 %.
- При механической активации не наблюдается глубоких изменений структуры и химического состояния вещества. В процессе помола в основном происходит незначительная поверхностная аморфизация минеральных зерен, а сырье ~~аккумулирует часть приложенной механической энергии и оно становится~~ более реакционноспособным.

- **Ко второй группе** активационного диспергирования можно отнести механотермическую активацию в агрегатах, где одновременно происходит сушка сырья до влажности 2-3 % и его измельчение до дисперсности менее 0,08 мм.
- Такой помол реализуется в агрегатах с удельной энергонапряженностью 7,5-16 кВт/т с использованием теплоносителя с температурой 200-400°С: мельницы (стержневая, шаровая, молотковая), измельчительно-сушильный агрегат (ИСА), установки и др.
- Опыт промышленной эксплуатации данных агрегатов показывает, что механотермическая активация снижает чувствительность сырья к сушке на 25-40 % (за счет его частичной дегидратации) и устраняет вредное влияние карбонатов при содержании их в суглинках до 20 %.
- К последствиям механотермической активации можно отнести увеличение степени аморфизации минералов и дефектов их структуры.
- Наибольшей деструкции подвергаются глинистые минералы, хлорит, кальцит.
- При обработке сырья в агрегатах вихревого типа (ИСА-10, "Spin-flash" и др.) происходит зарядка частиц разными знаками за счет трения (кварц - положительно, глинистые, полевошпатные, железистые минералы - отрицательно), следствием чего является образование гетероминеральных агломератов по типу "оболочка-ядро".

- **К третьей группе** активации следует отнести механохимическую активацию, которая приводит к глубоким изменениям структуры и фазового состава вещества.
- Она достигается в агрегатах с очень высокой энергонапряженностью, порядка 100-250 кВт/т: в атриторах, газо- и пароструйных и планетарных мельницах, установках «Novomotor» (Германия).
- Степень помола в них достигает величин порядка 0,01-0,005 мм.
- Установлено, что механохимическая активация сырья приводит к увеличению числа пластичности на 25-40 % снижению огнеупорности на 50-120⁰С, к переходу сырья из группы неспекающегося в группу среднеспекающегося, полностью устраняет вредное влияние карбонатов.
- За счет существенного увеличения удельной поверхности сырья (5000-6000 см²/г) температура обжига керамических изделий снижается на 60-90⁰С.

- **Грануляция активированных порошков** в технологии полусухого прессования изделий для приготовления пресс-масс из активированных порошков необходимо использовать грануляторы.
- Практический опыт показывает, что гранулированные порошки обладают большей сыпучестью (угол естественного откоса $25-30^\circ$), лучшей формуемостью (коэффициент сжимаемости > 2), не слеживаются в бункерах.
- На тарельчатых грануляторах (ОТ-300) получают гранулы шарообразной формы, средний размер которых может колебаться в диапазоне от 1 до 20 мм. Влажность получаемых пресс-масс составляет 13-15 %.
- Турболопастные грануляторы (ТЛГ-060-К-01) предназначены для гранулирования и смешивания порошкообразных масс с возможным введением жидких добавок (ПАВ, электролитов) и получения гранулированного продукта в виде "крупки" размером 0-2 мм с высокой степенью влажностной однородности.
- Влажность пресс-массы - 10-12 %.
- Для производства изделий строительной керамики обычно используют шнековый гранулятор (ФШ-025), на котором получают гранулы высокой плотности ($1,7-1,8 \text{ г/см}^3$) в виде цилиндров одинаковой длины и диаметром 0,8-1,5 мм.

■ Активация сырья при пластическом формовании.

- При пластическом формовании используется не только помол глины на вальцах и бегунах, но и введение шликера в качестве обогащающей добавки.
- Мокрое обогащение осуществляется в шаровых мельницах, где глину, воду и мелющие тела загружают в соотношении 1:1:1.
- Для повышения эффективности помола применяются химические добавки и поверхностно-активные вещества, которые позволяют увеличить содержание тонкодисперсной фракции глинистых суспензий.
- Проникая в микротрещины под действием ударных усилий в процессе диспергирования, молекулы химических реагентов оказывают активное расклинивающее давление, интенсифицирующие процессы помола.
- Механическая активации слоистых силикатов в водной среде приводит к повышению их сорбционной способности.
- Установлено, что технологии с применением активации низкосортного сырья не являются энергетически убыточными, а в ряде случаев они менее энергоемки, чем традиционные.
- Их внедрение создает перспективы повышения качества изделий на две марки и более, а также производства прогрессивных видов изделий, которые не могут быть получены из низкосортного сырья по другим технологическим схемам.