

Структурная модификация глинистого сырья в условиях гидротермальной обработки

В настоящее время по мере исчерпания запасов качественного сырья особое значение приобретает возможность управления структурно зависимыми свойствами глинистых материалов. Одним из наиболее эффективных способов модификации глин наряду с вылеживанием, летованием, парообработкой и механоактивацией является гидротермальная обработка или запарка [1, 2].

Целью настоящей работы было уточнение возможности влияния гидротермальной обработки на свойства глинистого сырья широко используемого в производстве керамических материалов.

Для исследований были использованы каолины Просяновского, Глуховецкого, Кыштымского и Журавлинолговского месторождений и ряд полиминеральных глин. Предварительная автоклавная обработка (запарка) глинистого сырья производилась в различных условиях:

- в относительно равновесных условиях при температуре 184°C и давлении пара 1 МПа в течение 6 часов в проходном автоклаве. Одна партия каолинов была предварительно обработана раствором соды с концентрацией карбоната натрия в пересчете на твердое вещество в количестве - 0,2%.

- в неравновесных условиях при давлении пара 1 – 4 МПа (быстрый подъем и резкий сброс давления при водном охлаждении гидротермальной бомбы). Выдержка при максимальном давлении осуществлялась в течение 2-х часов.

Установлено, что в независимости от равновесности условий гидротермальной обработки имеет место существенное структурно-модифицирующее воздействие на характеристики глинистого сырья.

Рентгенофазовый анализ исходного и модифицированного сырья позволил установить, что предлагаемая обработка некоторым образом меняет структуру глин и каолинов. Установлено что, в материалах идут два конкурирующих процесса: первый из которых - упорядочение кристаллической структуры вещества, на РФА это сопровождается увеличением интенсивности отражений и их расщеплением. Второй процесс это разрушение структуры или диспергация, который на РФА сопровождается сглаживанием пиков и смещением их в сторону больших брэгговских углов. При этом изменяется индекс кристалличности каолинов I_k (см. табл. 1), рассчитанный по методике, предложенной Хинкли [3].

По данным гранулометрии, выполненной на лазерном анализаторе частиц «Micro Sizer 201», имеют место изменения и в характере распределения частиц, общие для всех глинистых материалов. При этом происходит уменьшение содержания частиц размером более 10-20 мкм вследствие их диспергации по наиболее дефектным зонам. Уменьшается также весовая доля частиц менее 1 мкм,

что, вероятно, связано с использованием этих кристаллов в качестве материала для совершенствования (достройки) структуры каолина при гидротермальном воздействии. Существенно увеличивается количество частиц размером около 3-4 мкм. Можно предположить, что при гидротермальной обработке процессы диспергации связаны со структурными изменениями и разрушением по наиболее дефектным, напряженным зонам, расстояние между которыми и составляет 0,1-10 мкм.

Таблица 2

Результаты комплексных исследований каолинов

Каолин	Давление автоклавирования МПа	Индекс кристалличности по Хинкли	Средний размер частиц, мкм	Пределы текучести, Па		Прочность единичных контактов, Н · 10 ⁻¹²
				Условно статический	Условно динамический	
просяновский	Исх.	0,94	6,88	4,8	17,8	191
	1,0	0,88	7,06	4	14	190
	2,5	1,20	6,84	1,7	4,7	106
	4,0	1,06	6,58	1,1	1,7	18
глуховецкий	0	0,68	7,82	6,8	32,5	539
	1,0	1,24	7,57	2,3	26,5	396
	2,5	1,13	7,48	0,5	3,5	50
	4,0	1,08	7,56	0,1	1,4	31
кыштымский	0	0,42	8,95	2,3	6,2	175
	1,0	0,68	8,77	1,4	3,2	47
	2,5	0,9	9,09	0,57	1,7	50
	4,0	0,61	8,87	0,57	1,1	21
журавлино-логский	0	0,43	9,7	6	41,5	746
	1,0	0,27	9,61	4,5	22,5	473
	2,5	0,52	9,57	2	6,5	207
	4,0	0,57	9,4	0,05	0,5	30

В соответствии с моделью, предложенной Урьевым Н.Б. [4], оценивалась величина прочности единичных контактов, формирующихся между частицами в глинистых шликерах (табл. 1, 2).

Прочность единичных контактов снижается по мере повышения давления гидротермальной обработки более чем на порядок. В наибольшей степени гидротермальная стабилизация оказывает влияние на журавлинологовский каолин, который по данным работы [5] отличается наиболее несовершенной кристаллической решеткой. Эта методика может быть использована и для оценки качества полиминерального глинистого сырья, для которого определение индекса кристалличности Хинкли весьма затруднительно.

Таблица 2

Результаты комплексных исследований глин

Глина	Давление автоклавирования, МПа	Средний диаметр частиц, мкм	Пределы текучести, Па		Прочность единичных контактов, Н · 10 ⁻¹²
			Условно статический	Условно динамический	
веселовская	Исх.	4,74	3,4	6	98,3
	1,0	4,77	2,3	4,9	66,9
	2,5	4,66	2	3,7	38,6
городищенская	Исх.	9,36	0,57	0,59	41,9
	1,0	9,01	0,57	0,57	11,1
	2,5	9,94	0,1	0,38	13,5
владимировская	Исх.	5,45	6,8	9,3	115,7
	1,0	4,49	0,05	1,3	11,0
	2,5	5,12	0,05	0,3	1,8
кембрийская	Исх.	7,14	2,56	3,8	45,3
	1,0	6,98	1,71	2,2	40,0
	2,5	6,52	0,05	0,03	8,7

Исследовалось влияние запарки на пластические и реологические свойства глинистых масс и шликеров.

Характеристики пластичных масс определялись с использованием консисометра Хеплера. Установлено, что для каолинов и каолиновых глин запарка приводит к уменьшению пластической прочности масс. Свойства полиминеральных запесоченных глин после гидротермальной обработки существенно не изменяются.

Изучение реологических характеристик осуществлялось с использованием ротационного вискозиметра «Rheotest-2» при плотности суспензий 1270 кг/м³. Установлено, что с ростом давления обработки глинистых материалов текучесть суспензий на их основе существенно улучшается, снижаются условно-статический и условно-динамический пределы текучести (табл. 1, 2).

Наибольшее влияние автоклавная обработка оказала на реологические свойства шликеров приготовленных из каолинов. Их вязкость существенно уменьшается с увеличением давления обработки материалов. Реологические характеристики менее стабильного Журовлинологского каолина после автоклавирования сопоставимы с характеристиками необработанного Глуховецкого каолина. Это дает возможность использования автоклавированного модифицированного каолина российского месторождения «Журавлиный Лог» в производстве керамических изделий вместо ввозимого с Украины Глуховецкого каолина.

Анализировалось так же влияние введения разжижителей жидкого стекла и соды на реологические свойства суспензий. Максимальную степень разжижения шликерам обеспечило автоклавирование с предварительной добавкой соды и последующей добавкой 0,2% жидкого стекла. При производстве санитарно-керамических изделий это дает возможность уменьшить в 2 раза количество разжижающей добавки.

Литература

1. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов.- Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003.- 209 с.
2. Евтушенко Е.И. Сыса О.К. Структурная модификация глинистого сырья в гидротермальных условиях // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.- 2006.- №2.- С. 82-86
3. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов.- К.: Наук. думка, 1966.- 132 с.
4. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров. – Под редакцией В.Е. Кима и А.С. Гродского. – М.: Топ-Книга, 2002. – 143с.
5. Масленникова Г.Н., Солодкий Н.Ф., Солодка М.Н., Шамриков А.С. Использование каолинов различных месторождений в производстве тонкой керамики // Стекло и керамика.- 2004.- № 8.- С. 14-24.