

Д. т. н. **Е. И. Суздальцев** (✉)

ГНЦ РФ ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие
«Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКЕРАМИКИ β -СПОДУМЕНОВОГО СОСТАВА. Часть 3. Исследование возможности переработки обожженного материала β -сподуменового состава*

Предложен эффективный способ переработки технологических отходов после обжига стеклокерамики, обеспечивший введение в основное производство около третьей части исходного сырья при существенном увеличении производительности помольного оборудования.

Ключевые слова: помол сырья, постадийная загрузка помольного оборудования, плотность, вязкость, pH шликеров, плотность и пористость отливок.

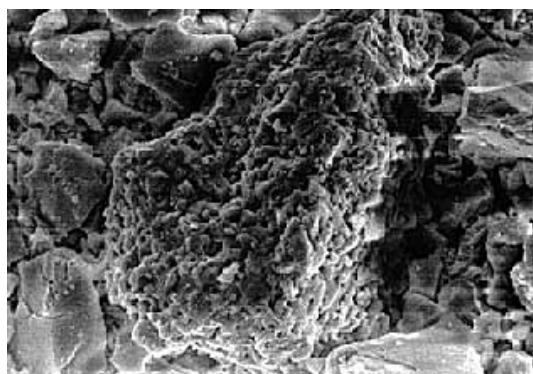
В предыдущей публикации отмечены возможные потенциальные потери исходного сырья на этапах приготовления шликера и формирования заготовок. Показано, что введение в технологический цикл повторной переработки отформованных заготовок в шликер решает проблему отрицательного влияния на количество агрегатов из субмикротонких частиц размалываемого материала (см. рисунок), а дополнительная корректировка pH шликера введением HCl несколько разрыхляет керамическую заготовку, что в комплексе позволяет ускорить процесс формирования заготовок и полностью исключить стекание стенки после завершения процесса (табл. 1). Предложенное техническое решение позволяет не только возвращать в переработку брак заготовок после формирования (до 3 % всех отформованных деталей), но и, что самое главное, полностью задействовать технологические сливы из литниковых камер, которые по объему исходного сырья в 10 раз превышают расход сырья, отнесенного к браку непосредственно заготовок.

При рассмотрении дальнейшей технологической цепочки производства стеклокерамических изделий видно, что до склада готовой продукции не дошло еще 36 % всех обожженных

заготовок. В расчете на исходное сырье для рассмотренных деталей это составляет 10480 кг.

Таким образом, в современных условиях возвращение в производство технологических отходов после обжига деталей представляется актуальной задачей не только по экономическим соображениям, но и по природоохранным, поскольку данные отходы пополняли свалку. В этой связи утилизация отходов является средством повышения эффективности производства и снижения нагрузки на экосистему.

В процессе разработки технологии получения стеклокерамических изделий в качестве помольного оборудования для производства шликеров использовали шаровые мельницы с футеровкой из оксида алюминия. При этом установлена оптимальная шаровая загрузка мельницы: шары : материал : вода = 3 : 1 : 0,17. Однако даже при такой загрузке мелющих тел помол крупки из аморфного литийалюмосиликатного стекла продолжался не менее 24 ч, а температура шли-



Агрегаты из мелких частиц в структуре отформованной заготовки из аморфного литийалюмосиликатного стекла. $\times 600$

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2014 г., часть 2 в № 2 за 2015 г.



Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

Таблица 1. Свойства шликера и отливок из литийалюмосиликатного стекла при стабилизации введением HCl

Количество HCl, мл/л	Параметры шликера			Длительность фор- мования заготовки толщиной 14 мм, ч	Свойства отливок	
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	pH		плотность, г/см ³	пористость, %
Шликер из аморфного стекла после помола и механической стабилизации						
Без добавки	1,99	0,155	9,03	22,0	Стекание заготовки	
0,2	1,99	0,163	8,27	21,0	2,13	13,1
0,4	1,99	0,170	8,00	20,0	2,11	13,6
0,6	1,99	0,173	7,80	18,0	2,09	14,2
1,0	1,99	0,175	7,60	15,5	2,07	14,8
Шликер из закристаллизованного стекла после помола и механической стабилизации						
Без добавки	2,10	0,210	9,30	26,0	Стекание заготовки	
0,2	2,10	0,215	8,50	24,0	2,21	14,5
0,4	2,10	0,220	8,10	20,0	2,19	15,6
0,6	2,10	0,226	7,73	17,5	2,17	16,3
1,0	2,10	0,228	7,40	13,0	2,16	17,5
Шликер после повторной переработки отформованных заготовок из аморфного стекла						
1*	2,01	0,178	7,4	14,3	2,09	14,6
Шликер после повторной переработки отформованных заготовок из закристаллизованного стекла						
1*	2,12	0,226	7,4	12,5	2,18	17,3
* Указано в процентах.						

* Указано в процентах.

кера в конце помола не превышала 50 °С. Столь низкая температура, достигаемая в мельницах в процессе помола, объясняется тем, что футеровочные элементы (керамическая плитка из Al₂O₃) приклеивают непосредственно к поверхности металлического барабана, который непрерывно охлаждается при ее вращении, а активность охлаждения существенно зависит от температуры помещения. Более того, в первые 8–10 ч от начала помола отобрать пробу шликера на ана-

лиз не представляется возможным, поскольку между мелющими телами находится вязкая масса. Таким образом, низкая температура шликера при помоле и невозможность корректировки процесса вынуждают применять метод смешивания шликеров от различных помолов для получения параметров шликера, соответствующих его кондиционному состоянию. Данное явление характерно для помола как литийалюмосиликатного стекла, так и кварцевого стекла (табл. 2)

Таблица 2. Сравнительные данные о кинетике помола различных материалов при одностадийной загрузке мельниц

Продолжи- тельность помола, ч	Температура шликера, °С	Плотность, г/см³	Вязкость, Па·с	Влажность, %	рН	Количество частиц, %, размером, мкм:	
						≤5	>63
Помол аморфного литийалюмосиликатного стекла							
5	37	Анализ выполнить невозможно					
7	38			»	»	»	
9	40			»	»	»	
11	44	2,01	0,190	15,8	9,4	10,3	26,1
13	47	2,01	0,201	15,6	9,3	13,2	22,2
15	49	2,02	0,203	15,5	9,2	15,3	19,2
17	48	2,01	0,205	15,4	9,1	17,1	15,9
19	50	2,01	0,210	15,3	9,1	19,7	12,4
21	50	2,01	0,215	15,2	9,0	22,3	11,1
24	50	2,02	0,217	15,2	9,1	25,8	10,5
Помол кварцевого стекла							
8	Анализ выполнить невозможно						
10	45	1,86	0,119	14,6	5,5	9,2	19,2
12	49	1,86	0,121	15,0	5,5	10,7	15,9
14	50	1,87	0,130	15,0	5,4	13,8	14,7
16	52	1,87	0,145	15,0	5,4	16,3	11,2
18	52	1,86	0,160	14,8	5,3	18,5	9,7
20	52	1,88	0,165	14,1	5,3	20,8	6,0
22	52	1,88	0,170	14,1	5,3	23,3	5,1

Наличие большого количества технологических отходов после спекания и кристаллизации исходных заготовок требует решения задачи их эффективного использования. В этом плане дробление кускового материала с последующей магнитной сепарацией полученной крупки обеспечили получение материала с химическим составом, аналогичным исходному сырью. Однако использование традиционного метода получения литейных водных шликеров с одностадийной разовой загрузкой мельницы мелющими телами, сырьем и водой не дало положительных результатов. Во-первых, длительность помола увеличилась до 40 ч и более, во-вторых, остаток несмолотого материала достигал 7–10 %, в-третьих, существенно уменьшилась концентрация твердой фазы в готовом шликере. Основная причина данных явлений связана с более высокой прочностью закристаллизованного стекла ($\sigma_{изг} > 120$ МПа) по сравнению с аморфным ($\sigma_{изг} = 75 \div 80$ МПа).

В этой связи для повышения производительности помольного оборудования и получения удовлетворительных литейных свойств получаемых шликеров из предварительно закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла

был предложен и реализован на практике новый способ помола [1].

Способ заключается в том, что в мельницу с принятым соотношением мелющих тел, материала и воды 3 : 1 : 0,17 первоначально загружают 50 % от количества исходного материала, создавая при этом на начальном этапе помола соотношение мелющих тел и материала 6 : 1 при наличии избытка воды. За 1–2 ч помола тонина шликера (остаток на сетке 0,063) достигает значений менее 1 %. После этого в мельницу вводят вторую порцию материала в количестве 25 % от его общей массы. При этом снижается отношение мелющих тел к материалу до 3,6 : 1, хотя остается довольно высоким, обеспечивая за 2–3 ч помола получение материала тониной 3–5 %. Затем вводится окончательная третья порция материала в количестве 25 % и через 2–3 ч помола получается готовый шликер с тониной 6–9 % для перелива в стабилизатор. Данный способ [1] апробирован на различных исходных материалах и во всех случаях показал стабильность как по продолжительности помола, так и по уровню параметров получаемых шликеров (табл. 3). Длительность помола исходных материалов (литийалюмосиликатное стекло в раз-

Таблица 3. Кинетика помола различных материалов с дискретной загрузкой мельниц

Продолжи- тельность помола, ч	Загрузка материала, %, от общей массы	Параметры шликера					Количество частиц, %, размером, мкм	
		температура, °С	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	pH	≤5	>63
Помол крупки аморфного литийалюмосиликатного стекла								
1,0	50	28	1,61	0,03	36,5	10,2	–	0,57
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	38	1,87	0,1	21,1	9,9	–	14,8
3,0	25	44	1,89	0,06	21,0	9,9	–	3,1
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	50	1,96	0,15	17,4	9,8	–	14,7
6,0	25	62	1,99	0,18	16,1	9,6	–	12,1
8,0	25	68	2,00	0,22	15,3	9,5	25,5	9,5
Помол крупки из закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла								
1,0	50	35	1,77	0,04	29,2	10,2	–	0,63
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	45	2,00	0,12	18,5	9,6	–	7,2
3,0	25	50	2,02	0,10	18,1	9,9	–	2,17
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	53	2,09	0,18	15,0	9,6	–	6,4
6,0	25	62	2,10	0,20	14,4	9,6	–	6,3
8,0	25	68	2,12	0,25	13,6	9,5	26,9	6,2
Помол трубки из кварцевого стекла								
1,0	50	38	1,77	0,02	21,4	7,4	–	2,18
Добавлено в первый раз:								
2,0	25	46	1,85	0,10	16,9	6,9	–	9,3
3,0	25	51	1,86	0,07	16,5	6,8	–	3,1
Добавлено во второй раз:								
4,0	25	54	1,89	0,12	14,2	6,6	–	14,1
6,0	25	58	1,90	0,14	14,0	6,4	–	9,4
8,0	25	60	1,91	0,15	13,8	6,3	27,0	6,1

личных модификациях, кварцевое стекло) сократилась в 3 раза по сравнению с необходимой при традиционном способе получения водных шликеров (одностадийная загрузка мельницы), а следовательно, в 3 раза увеличилась производительность помольного оборудования и достигла значений 4,5–5,0 л/ч, также в 3 раза сократился расход электроэнергии на 1 л получаемого шликера.

Как следует из данных табл. 2, при одностадийной разовой загрузке мельницы в первые 7–8 ч от начала помола отбор проб шликера для анализа практически невозможен и только спустя 9–10 ч от начала помола удается взять пробу на анализ. Это означает, что первая половина всего процесса идет бесконтрольно и вмешаться в него для какой-либо корректировки не представляется возможным.

Постадийная или дискретная загрузка материала на помол (см. табл. 3) не только дает возможность определения параметров шликера от начала помола, но и, что самое главное, обеспечивает управление процессом. В него можно вмешаться на любой стадии и откорректировать параметры введением дополнительного количества воды или материала. Процесс помола можно остановить в нужное время при достижении требуемых параметров шликера, не допуская передела материала как по плотности, так и по гранулометрическому составу. В технологии шликерного литья заготовок данные возможности принципиально важны, поскольку способствуют получению качественных заготовок.

Более того, варьируя количеством частиц размером до 5 мкм в шликерах, удается получить их удовлетворительные литейные свойства при более высокой плотности, что обеспечивает получение отливок с меньшей пористостью, и уменьшить усадку при обжиге с обеспечением заданных требований к изделиям по уровню физико-технических свойств. Так, с использованием этого метода при помоле кварцевого стекла можно получить шликеры плотностью

до 1,97 г/см³ и отливки плотностью до 1,99 г/см³. Обжиг таких заготовок при 1100 °С при усадке 0,2–0,3 % обеспечивает предел прочности при изгибе материала до 45 МПа [2]. Аналогичным образом можно регулировать выходные параметры шликеров и отливок из литийалюмосиликатного стекла и других материалов.

Анализ данных табл. 2 и 3 свидетельствует о принципиальных различиях в процессах измельчения материалов при различной загрузке мельниц. В условиях традиционного метода помола при одностадийной загрузке мельниц в течение последних 10–12 ч помола наблюдается постепенное увеличение вязкости суспензии. При этом происходит натирание наноразмерных частиц от футеровки и мелющих тел и их последующее агрегатирование (см. рисунок).

В условиях помола материалов при постадийной, или дискретной, загрузке мельниц отмечается быстрое измельчение материала в первые 1–2 ч помола при чрезвычайно низкой вязкости. Дальнейшая догрузка материала в мельницу существенным образом не замедляет процесс помола, поскольку мелкофракционным составом твердой фазы обеспечивается легкое перемещение (скольжение) мелющих тел. Существенное ускорение процесса помола при таком способе снижает содержание наноразмерных частиц в шликерах, что подтверждается отсутствием агрегатов при исследовании структуры отформованных из них заготовок.

Таким образом, результаты исследований показали возможность и целесообразность переработки технологических отходов из спеченной стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. Предложенный метод постадийной, или дискретной, загрузки материала при получении литейных шликеров может быть использован для различных материалов. Он позволяет увеличить производительность помольного оборудования примерно в 3 раза с обеспечением объективного контроля процесса помола и его управления.

Библиографический список

1. Пат. 2366637 РФ, МПК C04B 35/19, C04B 33/28. Способ получения высокоплотных водных шликеров на основе литийалюмосиликатного стекла / Суздальцев Е. И., Русин М. Ю., Харитонов Д. В., Зайчук Т. В., Ипатова Н. И. — № 2008102891/03 ; заявл. 25.01.08 ; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25.
2. Пат. 2513072 РФ, МПК C04B 35/14. Способ получения высокоплотного водного шликера на основе

кварцевого стекла / Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Цветкова М. М., Савченко П. М., Русин М. Ю. — № 2012154132/03 ; заявл. 13.12.12 ; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11. ■

Получено 21.08.14
© Е. И. Суздальцев, 2015 г.