

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров

На правах рукописи

ЯКОВЛЕВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ГЛИН
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор
Кашеев Иван Дмитриевич

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ОГЛАВЛЕНИЕ | 2 |
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. СТРУКТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ..... | 9 |
| 1.1. Структура минералов группы каолинита, монтмориллонита и гидрослюды..... | 11 |
| 1.2. Обменная способность глин..... | 16 |
| 1.3. Поверхность глинистых частиц | 19 |
| 1.4. Электрический ζ -потенциал глиняных частиц..... | 20 |
| 1.5. Физико-химические и реологические свойства шликеров | 22 |
| 1.6. Влияние формы частиц на их агрегацию | 23 |
| 1.7. Промышленные изделия, получаемые методом шликерного литья с использованием ПАВ..... | 24 |
| 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА | 31 |
| 2.1. Методы исследования | 31 |
| 2.2. Характеристики глинистых материалов | 35 |
| 2.3. Характеристики нефелин-сиенита и кварцевого песка, входящих в шихту | 42 |
| Выводы | 44 |
| 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ СТРУКТУРЫ | 45 |
| 3.1. Минеральный состав глин | 45 |
| 3.2. Исследование структуры глин методом растровой электронной микроскопии..... | 52 |
| 3.3. Исследование состава поверхности глин методом электронной спектроскопии | 54 |

| | |
|---|------------|
| 3.4. Влияние состава поверхности на адсорбцию и реологические свойства глин | 64 |
| 3.5. Реологические свойства глинистых суспензий | 71 |
| Выводы | 81 |
| 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ШЛИКЕРОВ..... | 84 |
| 4.1. Керамические составы и подготовка шликера | 84 |
| 4.2. Влияние температуры термообработки на свойства изделий из исследуемых масс | 86 |
| 4.3. Влияние электролитов на реологические свойства шликеров | 89 |
| 4.4. Опытнo-промышленные испытания шликера на основе разработанного состава..... | 93 |
| Выводы | 97 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 99 |
| УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ..... | 101 |
| НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ..... | 103 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 104 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 116 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 116 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 117 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В..... | 118 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Производство керамических изделий на многих заводах России, в том числе и Уральского региона, ориентировано на применение алюмосиликатного сырья, отгружаемого горнодобывающими предприятиями Украины, что способствует удорожанию продукции и не гарантирует стабильность его поставок. Поэтому важным является разработка составов керамических масс, в которых импортные материалы частично или полностью замещаются местным сырьем. Однако при замещении импортного сырья на местное необходимо оптимизировать процессы структурообразования и реологические свойства шликеров на его основе.

Научный и практический интерес представляют исследования по изучению поведения свойств шликеров на основе каолинито-монтмориллонитовой глины и разработка комплексных модифицирующих добавок, обеспечивающих требуемые показатели текучести. Актуальность исследования состоит в решении проблемы импортозамещения высокопластичного глинистого сырья с целью повышения конкурентоспособности керамических изделий, выпускаемых российскими предприятиями.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени российскими и зарубежными учеными проведены исследования, направленные на изучение поведения суспензий глин, содержащих минералы группы монтмориллонита, особенностей процесса связывания воды и природы взаимодействия таких глин с электролитами. Однако, в этих работах не в полной мере рассмотрены сведения о химическом составе катионов на поверхности глинистых частиц и их влияния на обменные процессы при взаимодействии с электролитами.

Объект исследования. В качестве объекта исследования выбран шликер на основе глин разного минерального состава: каолинито-гидрослюдистая марки «Веско-Прима» месторождения Андреевского (Украина), каолинито-монтмориллонитовая Нижне-Увельского месторождения в Челябинской области и монтмориллонитовая Ярского месторождения в Удмуртии.

Предметом исследования являются состояние поверхности глинистых частиц, физико-химические и технологические свойства глинистого сырья, специфическое поведение суспензий глин разной структуры при взаимодействии с электролитами.

Цель диссертационной работы – оптимизация состава, реологических и технологических свойств керамических шликеров с учетом минерального состава глин, модифицированных комплексными электролитами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- установить влияние распределения катионов на поверхности частиц глин разных минеральных групп на их разжижение электролитами;
- выявить закономерности изменения реологических свойств в зависимости от характера течения суспензий на основе исследуемых глин в процессе разжижения;
- разработать состав шликера с содержанием местной каолинито-монтмориллонитовой глины вместо импортной каолинито-гидрослюдистой глины для получения керамических изделий с требуемыми свойствами;
- провести опытно-промышленные испытания шликеров на основе разработанного состава для изготовления керамических изделий.

Научная новизна работы

1. Впервые определен химический состав катионов в поверхностном слое частиц каолинито-гидрослюдистой, монтмориллонитовой и каолинито-монтмориллонитовой глины. Установлено, что состав поверхности глинистых частиц в основном представлен атомами кислорода (63,4-66,0 ат. %), кремния (18,2-22,0 ат. %) и алюминия (9,6-17,1 ат. %), которые являются основой структуры алюмосиликатных материалов.

2. Показано, что содержание примесных атомов кальция, железа, натрия и калия у глин разных минеральных групп в объеме и на поверхности неодинаково. Так, количество атомов кальция на поверхности каолинито-гидрослюдистой и каолинито-монтмориллонитовой глины больше, чем в объеме. У монтмориллонитовой глины содержание атомов кальция в поверхностном слое составляет 1,0 ат. %, в то время как у других глин меньше в 2 раза. Концентрация атомов калия в объ-

еме глинистой частицы больше, чем на её поверхности у исследованных групп глинистых минералов и составляет 1,6, 1,5 и 0,67 ат. % соответственно для каолинито-гидрослюдистой, монтмориллонитовой и каолинито-монтмориллонитовой глины.

3. Установлены закономерности изменения характера течения суспензий на основе глин разного минерального состава в процессе разжижения электролитами. До введения неорганического комплексного электролита у всех исследованных суспензий наблюдалась реопексная структура. Характер течения изменяется и становится реопексно-тиксотропным при концентрации электролита, мг-экв/100 г: 2,2 для суспензии монтмориллонитовой, 43,5 – каолинито-монтмориллонитовой, 21,7 – каолинито-гидрослюдистой глины. Дилатантный характер течения начинает проявляться у всех исследованных суспензий при достижении концентрации электролита, соответствующей минимальной вязкости.

Теоретическая и практическая значимость работы. Данная работа посвящена изучению взаимосвязи между физико-химическими обменными процессами и свойствами модифицированных шликеров. Установлена возможность замены 60-70 % от первоначального содержания импортной каолинито-гидрослюдистой глины на местную глину каолинито-монтмориллонитового состава в производственной шихте предприятия ОАО «Керамика», г.Глазов. Проведены опытно-промышленные испытания разработанного состава шликера и выпущена партия керамических изделий. Введение каолинито-монтмориллонитовой глины и разработанной комплексной разжижающей добавки в состав производственного шликера увеличило набор керамического слоя на поверхности гипсовой формы с 0,63 до 0,71 г/см², снизило время набора слоя с 60 до 45 мин.

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационной работы является физико-химический анализ зависимости материалов в системе «состав-структура-дисперсность-свойство» (по И.В. Тананаеву). Результаты анализа основываются на фундаментальных и прикладных исследованиях отечественных и зарубежных ученых в области синтеза керамических материалов. Работа выполнена с применением методик экспериментов, обеспечивающих воспроизводимость результа-

тов. Дифференциально-термический анализ глин проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Фазовый состав глинистых материалов устанавливали с применением рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Исследование структуры глинистых материалов, морфологии поверхности, характера распределения частиц по форме и размерам осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа BS-301. Измерения РФЭС-спектров поверхности глин выполнены на электронном спектрометре ESCALAB МК. Для определения сдвигающего напряжения и вязкости глинистых суспензий использовали ротационный вискозиметр «Reotest-2».

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования состава и количества катионов на поверхности глин;
- установленные закономерности изменения реологических свойств в зависимости от структуры суспензий на основе глин различного минерального состава при введении электролитов;
- разработанный керамический состав с содержанием местной каолинито-монтмориллонитовой глины вместо импортной каолинито-гидрослюдистой и свойства шликера при введении комплексных разжижающих добавок;
- результаты опытно-промышленных испытаний получения шликера предложенного состава и керамических изделий с требуемыми технологическими свойствами (водопоглощение менее 4 %, открытая пористость не более 9 %, общая усадка менее 14 %).

Достоверность научных результатов и выводов по работе обеспечена использованием комплекса современных методов исследований и высокотехнологического оборудования. Полученные результаты не противоречат общепризнанным фактам, традиционным научным представлениям и работам авторских коллективов различных научных школ.

Апробация результатов

Основные результаты исследований были представлены на международной научно-практической конференции и специализированной выставке «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение. КерамСиб-

2011» (Новосибирск, 2011), международной научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии» (Белгород, 2011), X международной научно-практической конференции «Развитие керамической промышленности России – КЕРАМТЭКС-2012» (Санкт-Петербург, 2012), международной конференции PaverBrick (Геленджик, 2013). В 2012 году автором диссертации получен диплом первой степени конкурса на проведение научных исследований молодыми учеными УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Внедрение результатов исследований

Апробация разработанного керамического состава с содержанием каолинито-монтмориллонитовой глины осуществлялась в условиях промышленного предприятия ОАО «Керамика», г.Глазов. Разработанные рекомендации по составу и технологии изготовления изделий переданы предприятию.

Результаты научно-исследовательской работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология» при преподавании дисциплины «Теоретические основы технологии керамики» (Приложение А).

Личный вклад автора

Автору принадлежит постановка задач исследования, изготовление и аттестация образцов, планирование и непосредственное выполнение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, обсуждение основных положений научного исследования и подготовка публикаций.

Публикации. Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 12 научных работах, в том числе: 7 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, из них 4 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и 5 тезисов докладов в научных сборниках.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 129 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков и 25 таблиц.

1. СТРУКТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В процессе производства керамических изделий формование занимает особое место, так как определяет их свойства, форму и размеры. Изделия формуют различными методами, каждый из которых имеет наиболее эффективную область применения.

Формование способом шликерного литья широко распространено в керамической промышленности при изготовлении майоликовых и фарфоро-фаянсовых изделий хозяйственного и декоративно-художественного назначения. Преимущества шликерного литья сводятся к возможности получения изделий: сложных форм; мало- и крупногабаритных; полых с равномерной толщиной стенок и плотностью по объему.

При формовании изделий способом литья керамических шликеров в гипсовые формы, возникают определенные трудности, а именно: плохая текучесть и соответственно высокие значения коэффициента загустеваемости. Одним из наиболее актуальных вопросов является получение шликера с минимальной влажностью и достаточной подвижностью. При минимальной влажности шликеры должны легко транспортироваться по трубопроводу, обладать хорошими фильтрационными свойствами и в то же время не расслаиваться при длительном хранении, не содержать газовых пузырей и не вспениваться при отливке изделий.

Как известно, шликер представляет собой сложную коллоидную систему, где дисперсная фаза, являясь многокомпонентной (глина, нефелин-сиенит, кварцевый песок, бой и др.), равномерно распределена в дисперсионной среде. Эта система образует коагуляционную структуру, которая по определению Ребиндера – есть пространственная сетка, возникающая путем беспорядочного связывания силами Ван-дер-Ваальса мельчайших частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки дисперсионной (водной) среды [1-4].

Основной составляющей керамического шликера является глина. Глины яв-

ляются сложными полиминеральными породами, состоящими из ассоциаций глинистых и неглинистых минералов, содержащими органические остатки, органические вещества, поглощенные катионы, растворимые соли, и способными удерживать воду. Эти ассоциации формируются в течение всего времени образования и преобразования глинистых остатков в результате сложных физико-химических процессов, среди которых ведущая роль принадлежит коллоидным процессам [5-9].

В результате многочисленных исследований установлено, что абсолютное большинство глинистых минералов является кристаллическими и имеют слоистые структуры, и вместе со слюдами, хлоритами и другими минералами входят в обширную группу слоистых силикатов, в которых кремнекислородные тетраэдры ассоциированы друг с другом, а иногда с алюмокислородными октаэдрами в двумерные плоские сетки. Эти сетки обычно не существуют в изолированном виде и комбинируются с сетками из октаэдров, вершинами которых являются анионы O^{2-} , OH^- , F^- , а внутри – находятся катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , образуя силикатные слои [10-12].

Общие представления о строении каолинита и других глинистых минералов сложились в 30-х и 40-х годах XX века на основе работ Грюнера и Хендрикса о каолините и галлуазите, Гофмана, Энделя и Уильма, Маршалла и Хендрикса о монтмориллоните, Джексона и Уэста о мусковите, исходивших из классических принципов Полинга о структурах силикатов [13]. С того времени и по наши дни продолжается глубокое изучение свойств различных глинистых суспензий, их изменение под влиянием электролитов, поверхностно-активных веществ, водорастворимых солей, пластификаторов.

Органические вещества и пластифицирующие добавки широко применяют в различных областях керамической технологии в целях стабилизации водных растворов и регулирования их реологических свойств. Одновременно расширяется использование суперпластификаторов, разрабатываются новые модификаторы на основе надежной базы и отходов химического производства [14-28].

Процессы, протекающие при разжижении глинистых суспензий электроли-

тами, определяются катионным обменом и изменением содержания связанной воды. Способность почв вступать в обменные реакции с растворами солей впервые была исследована Г. Томсоном [13], а несколько позднее более детально изучена Д. Уэйем. Хотя Уэй не дал объяснения этому явлению, но некоторые из законов обмена оснований, открытых им, сохраняют свое значение и до настоящего времени. Этот обмен происходит мгновенно и в эквивалентных количествах. Эквивалентность обмена катионов была подтверждена работами Ван Бемелена [29, 30].

Процесс разжижения суспензий глин щелочными электролитами в значительной степени зависит от их минеральной структуры и состава поверхности. У каолинита, где реакция идет в основном по краям частиц, обмен протекает почти мгновенно. Медленно идет процесс у монтмориллонита, где для обмена необходимо проникновение электролита между пакетами. Для завершения реакций обмена у иллитов также требуется продолжительное время, так как в этом случае часть катионов прочно удерживается между пакетами минерала.

При введении щелочных электролитов в монтмориллонитовые глины вязкость суспензий возрастает до максимума, что не наблюдается в глинах другого минерального состава [31-35]. Это объясняется увеличением количества прочно-связанной воды вследствие вхождения ее в межпакетные слои монтмориллонита. Межпакетная сорбция воды усиливается при замещении поглощенных природной монтмориллонитовой глиной катионов кальция и магния натрием электролита. С таким процессом разжижения и связана вся сложность использования данных глин в технологии шликерного литья.

1.1. Структура минералов группы каолинита, монтмориллонита и гидрослюды

Каолинит имеет слоистую структуру. Каждый из слоев состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки и одной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки, сочлененных в единый пакет так, что вершины тетраэдров примыкают к вершинам октаэдров [36-38]. Теоретический состав каолинита, мас. %: SiO_2 – 46,6; Al_2O_3 – 39,48; H_2O – 13,92. Все вершины кремнекис-

лородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ направлены в одну и ту же сторону – по направлению к середине структурного элемента, образованного тетраэдрическими $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и октаэдрическим $[\text{AlO}_6]^{9-}$ слоями. Размеры тетраэдрических и октаэдрических единиц в направлениях осей «а» и «b» очень близки, поэтому легко образуются сложные октаэдрическо-тетраэдрические слои (рисунок 1.1).

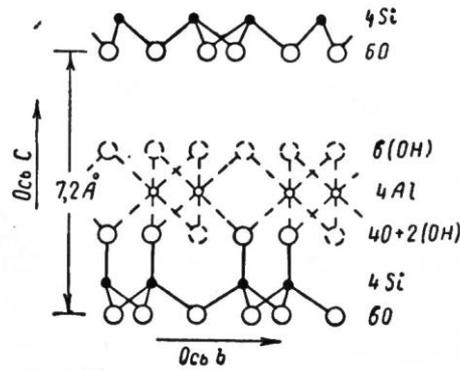


Рисунок 1.1 – Схематическая проекция структуры каолинита [5]

Элементарная ячейка у каолинита триклинна, параметры ее представлены в таблице 1.1 [39]. Каолинит имеет двухслойную кристаллическую решетку без зарядов на базальных поверхностях, что объясняется отсутствием изоморфных замещений. В алюмокислородном слое значительная часть атомов кислорода замещена группами OH. Атомы кислорода и гидроксил ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны водородной связью типа O–H, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решетки и обеспечивает связь пакета со следующим пакетом.

Таблица 1.1 – Элементарная ячейка каолинита

| Наименование | Элементарная ячейка | | | | | | Число молекул в элементарной ячейке |
|--------------|---------------------|------|------|----------|---------|----------|-------------------------------------|
| | ангстрем | | | градусы | | | |
| | a | b | c | α | β | γ | |
| Каолинит | 5,14 | 8,93 | 7,37 | 91,8 | 104,5 | 90,0 | 1 |

По Гриму в каолиновом глинистом минерале обменные катионы размещены по краям пакета, в то время как в монтмориллонитовом примерно 80 % по поверхности базальной плоскости. Для глинистых минералов характерен поли-типизм в чередовании слоев, что сопровождается нарушением некоторых физи-

ческих свойств, например, имеется отклонение показателя преломления [36]. В связи с тем, что молекулы воды и катионы не могут проникать в межпакетное пространство, каолинит трудно диспергируется, имеет малую емкость обмена $3 \cdot 10^{-3}$ - $15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г, приходящуюся на внешние механически разорванные грани (разрыв связей Si–O–Si, OH–Al–OH), и очень слабо набухает.

По форме частицы каолинита представляют собой несколько вытянутые шестиугольные пластинки, уложенные параллельно друг другу, образуя структуру типа «колода карт». Такая структура агрегата глинистой частицы при образовании суспензии повышает ее вязкость, при этом текучесть суспензии заметно снижается [40-42].

Структура монтмориллонита складывается двумя слоями кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, разделенными в центре октаэдрическим алюмокислородно-гидроксильным слоем. Все вершины тетраэдров повернуты в одном направлении к центру слоя. Тетраэдрические и октаэдрические слои связаны так, что вершина тетраэдров каждого кремнекислородного слоя и один из гидроксильных слоев октаэдрического слоя образуют общий слой. Общими атомами для тетраэдрического и октаэдрического слоев являются атомы кислорода вместо гидроксидов, поэтому связь между пакетами слабая (действуют лишь Ван-дер-Ваальсовы или межмолекулярные силы). Эти слои бесконечны в направлениях осей «а» и «b» и накладываются друг на друга в направлении «с» (рисунок 1.2).

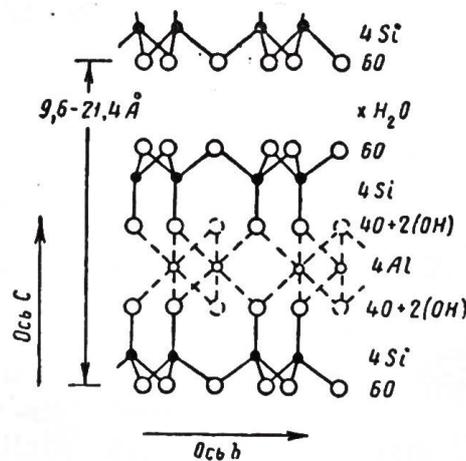


Рисунок 1.2 – Схематическая проекция структуры монтмориллонита [5]

Теоретическая формула монтмориллонита без учета изоморфных замещений имеет вид $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n\text{H}_2\text{O}$ – межслоевая вода), а теоретический химический состав без межслоевого вещества (воды) выражается следующими значениями, мас. %: SiO_2 – 66,7; Al_2O_3 – 28,3; H_2O – 5,0.

Характерная особенность монтмориллонитовой структуры заключается в том, что молекулы воды и других полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая набухание решетки в направлении оси «с». Количество полярных молекул в межслоевом пространстве монтмориллонита может иметь толщину в несколько молекулярных слоев. Параметр монтмориллонита по оси «с» не имеет постоянной величины и изменяется от 0,92 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до почти полного разделения слоев.

Термин «монтмориллонит» употребляется для характеристики целой группы глинистых минералов с разбухающей решеткой (монтмориллонит, нонтронит, бейделлит и др.) [36, 43]. Номенклатура минералов монтмориллонитовой группы зависит от характера изоморфных замещений в решетке.

Важнейшей особенностью кристаллической решетки монтмориллонита является замещение 1/6 части атомов алюминия в среднем слое атомами магния, которое происходило в процессе образования глины. В связи с замещением Al^{3+} на Mg^{2+} образуется ненасыщенная валентность, т.е. создается избыточный отрицательный заряд в решетке, который компенсируется из окружающей среды катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , располагающимися в межпакетном пространстве монтмориллонита.

Однако присутствие этих катионов в межпакетном пространстве полностью отрицательный заряд кристаллической решетки монтмориллонита не компенсируют, поскольку отрицательный потенциал октаэдрических слоев в значительной степени экранируется наружными тетраэдрическими слоями. Таким образом, плоские грани или так называемые базальные поверхности монтмориллонита несут отрицательный заряд.

Двухвалентные катионы обеспечивают более сильное притяжение между

пакетами по сравнению с одновалентными, в связи с чем кальциевый бентонит хуже диспергируется и набухает, чем Na-бентонит. Располагающиеся в межпакетном пространстве катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , в водном растворе способны к эквивалентному обратимому обмену с другими находящимися в растворе катионами, поэтому их называют обменными [32].

Способность глинистых минералов поглощать ионы из окружающей среды и выделять эквивалентное количество других ионов, находящихся в данном минерале в обменном состоянии, называется обменной способностью глин. 80 % обменных катионов располагаются в межпакетном пространстве, остальные на механически обломанных краях (ребрах) кристаллов монтмориллонита, которые имеют форму тонких плоских пластинок, напоминающих чешуйки слюды. Общая величина обменного комплекса монтмориллонита составляет $(80-150) \cdot 10^{-3}$ моль/100 г, т.е. в 100 г сухой глины содержится $(4,8-9) \cdot 10^{22}$ обменных катионов.

Термографическими исследованиями установлено, что в интервале температур 100-200 °С монтмориллониты теряют межслоевую воду, в результате чего происходит усадка структуры. При дальнейшем нагревании монтмориллонитов выше 200 °С они начинают терять конституционную воду. Температура, при которой это происходит, зависит от характера минерала и равна 400-500 °С для нонтронитов, 500-700 °С для монтмориллонитов (бейделлитов) и 700-900 °С для гекторита.

Структура безводных монтмориллонитов сохраняется до температуры 800-900 °С. При нагревании монтмориллонитов выше 900 °С образуются разнообразные кристаллические фазы, которые могут существовать вплоть до 1300 °С [44-50].

Кристаллическая структура гидрослюдистых минералов. Основной структурной единицей гидрослюдистых минералов является слой, сложенный из двух слоев кремнекислородных тетраэдров с октаэдрическим слоем между ними. Типичными представителями этой группы являются иллитовые минералы.

Иллит (гидрослюда) имеет структурный пакет типа 2:1 (два слоя $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и один $[\text{AlO}_6]^{9-}$), что и монтмориллонит, но отличается от него в тетраэдрическом

слое содержанием Al^{3+} вместо Si^{4+} , а образующийся заряд компенсируется ионом K^+ , т.е. $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+} + K^+$. Ионы K^+ находятся между слоями в пустотах, имеющих на поверхности кислородных слоев.

Иллитовые глины представлены мелкими плохоограниченными чешуйками имеющими размер в пределах 0,1-0,3 мкм и часто объединены в агрегаты неправильной формы.

Близкое расположение заряда, который локализован в тетраэдрическом слое, к поверхности пакета приводит к прочному ионному взаимодействию смежных пакетов с катионами K^+ и молекулы воды уже не могут проникать в межпакетное пространство. Для гидрослюд обменными являются лишь катионы, расположенные на механически разорванных ребрах (гранях) кристаллической решетки, в связи с чем обменная емкость (емкость поглощения) гидрослюд составляет всего $(10-40) \cdot 10^{-3}$ моль/100 г. Гидратация слюд и некоторое увеличение их объема, которое значительно меньше, чем у монтмориллонита, происходит в результате ионообменных реакций на внешних механически разорванных гранях.

1.2. Обменная способность глин

Обменная емкость, характеризующая способность к реакциям обмена, различна у различных материалов и выражается обычно количеством миллиграмм-эквивалентов обменных катионов, содержащихся в 100 г сухого вещества [13]. Р. Грим указывает, что величина емкости катионного обмена для различных глинистых минералов лежит в следующих пределах, мг-экв/100 г: каолинит – 3-15, галлуазит $2H_2O$ – 5-10, галлуазит $4H_2O$ – 40-50, монтмориллонит – 80-150, иллит – 80-150 [5].

Кислородные атомы на поверхности глинистых частичек имеют такое расположение, которое определяет величину и распределение адсорбированной пленки воды, толщина которой может колебаться от 8 до 28 Å. Устойчивость этого слоя молекулярной воды обуславливается геометрическим соотношением кислородных атомов или гидроксильных групп силикатного каркаса.

Адсорбция электролитов зависит от природы адсорбента и ионов. При адсорбции ионов из растворов полярные микроучастки адсорбента адсорбируют противоположно заряженные ионы, которые создают на поверхности частиц шликера поверхностный электрический заряд в виде двойного электрического слоя.

Ионы Li^+ и Na^+ , обладающие меньшим диаметром, но большей гидратной оболочкой, хуже адсорбируются, чем ионы Rb^+ и Cs^+ . Для катионов существует так называемый ряд Гофмейстера [13], который показывает, что каждый стоящий в нем ион может вытеснить при адсорбции ион, находящийся справа: $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ [63].

Процесс катионного обмена подчиняется следующим закономерностям:

1) способность катиона закрепляться на поверхности адсорбента тем больше, чем выше валентность иона; при одинаковой валентности замещение катиона тем больше, чем больше атомная масса;

2) катион вытесняется с поверхности адсорбента тем больше, чем меньше его валентность; при одинаковой валентности больше вытесняется катион с наименьшей атомной массой.

Зависимость катионного обмена от природы ионов приведена в таблице 1.2, из которой следует, что ион NH_4^+ способен вытеснить 68 % емкости поглощения Li , в то время как ионы водорода могут вытеснять только 14,5 % емкости его поглощения [51]. На катионный обмен влияет, так называемый механизм «разорванной» связи [5], в соответствии с которой диссоциируют только ионы OH^- , соединенные с атомами Si .

Способность к обмену в этом случае определяют по уравнению:

$$C = \frac{2}{\rho \cdot D}, \quad (1)$$

где ρ – плотность в кристаллическом состоянии, равная для каолинита $2,6 \text{ г/см}^3$;

D – диаметр частицы, мкм.

Для каолинита при $D=1/4$ мкм, величина $C=3$ мг-экв/100 г. Из уравнения (1) следует, что чем дисперснее глинистые порошки, тем больше их способность к ионному обмену.

Таблица 1.2 – Зависимость катионного обмена от природы ионов [13]

| Вытесняемый катион | Количество ионов (% от емкости поглощения), вытесненных различными вытеснителями | | Вытесняемый катион | Количество ионов (% от емкости поглощения), вытесненных различными вытеснителями | |
|--------------------|--|-----|--------------------|--|-------|
| | NH ₄ Cl | KCl | | NH ₄ Cl | KCl |
| Li | 68,0 | - | Mg | - | 31,22 |
| Na | 66,5 | - | Ca | - | 28,80 |
| K | 48,7 | - | Sr | - | 25,76 |
| Rb | 37,4 | - | Ba | - | 26,75 |
| Cs | 31,2 | - | La | - | 13,96 |
| H | 14,5 | - | Th | - | 1,85 |

Данных по анионному обмену в глинистых шликерах гораздо меньше, чем по катионному. Зальманг [52] предложил ряд, по смыслу аналогичный катионному ряду, в котором анионы располагаются в следующем порядке: $\text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CNS}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{P}_2\text{O}_7^{4-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{OH}^-$. Обмен ионов сопровождается изменением pH среды в водных шликерах. Это происходит в том случае, когда адсорбент заменяет катион на водородный ион, то, поступая в раствор, последний подкисляет его. При этом pH среды становится менее 7. Когда адсорбент заменяет анион на гидроксильный ион, то pH среды становится более 7.

У каолинита, где реакция идет в основном по краям частиц, обмен протекает почти мгновенно. Медленно идет процесс у монтмориллонита, где для обмена необходима диффузия электролита между пакетами. Для завершения реакции обмена у иллитов также требуется продолжительное время, так как в этом случае часть катионов прочно удерживается между пакетами минерала.

При введении электролитов в суспензии глин, не содержащих набухающих минералов, происходит процесс дефлокуляции, сопровождающийся высвобождением механически захваченной воды, в результате чего вязкость снижается. При последующем увеличении содержания электролита, наряду с более полной дефлокуляцией глин, происходит существенное уменьшение количества связанной воды, в основном вследствие высвобождения рыхлосвязанной воды при накопле-

нии в растворе щелочных электролитов и сжатия диффузного слоя. Если содержание электролитов более чем 1,5-2 раза превышает емкость поглощения, наблюдается процесс флокуляции глин, при этом механически захватывается вода и вязкость возрастает.

В суспензиях глин, содержащих набухающие минералы, при введении небольших концентраций электролитов происходит дефлокуляция глин, сопровождающаяся высвобождением механически захваченной воды и одновременным возрастанием межслойной воды. Если преобладает первый процесс, вязкость суспензии снижается в коротком интервале концентрации электролитов, если преобладает второй – вязкость возрастает.

При последующем увеличении концентрации электролитов наряду с увеличением степени дефлокуляции глин интенсивно растет межслойное связывание воды из-за абсорбционного поглощения катионов натрия электролита, при этом вязкость возрастает до максимума. При увеличении концентрации электролитов выше пределов емкости поглощения имеют место некоторое снижение объема рыхлосвязанной воды, по-видимому, за счет сжатия диффузного слоя, и уменьшение вязкости суспензий. Количество связанной воды при этом остается намного большим чем в исходной суспензии, и вязкость практически не достигает исходной [53-58].

1.3. Поверхность глинистых частиц

Наличие на поверхности глинистых частиц особых (активных) мест (ребер, вершин углов, выходов дислокаций) уменьшает ее устойчивость и увеличивает реакционную способность. Поэтому многие превращения в кристаллическом веществе, например термическое разложение, начинается с поверхностных слоев и в первую очередь с их активных центров. Концентрация дефектов на поверхности обычно значительно выше, чем внутри кристалла. Кроме того, применительно к дефектам на поверхности может не соблюдаться принцип электронейтральности, и поверхностный заряд компенсируется другими способами. Адсорбированные таким образом катионы обладают способностью вступать в реакции обмена с катионами электролитов жидкой фазы системы.

По Г. Зегеру прибавление к чистой глинистой суспензии небольших количеств щелочи увеличивает ее устойчивость, при добавлении кислоты частицы глины выпадают из суспензии в виде хлопьев [59]. Исследователи этого явления объясняют причину устойчивости глинистой суспензии в отрицательном заряде ее частиц. Однако, Г. Зальманг, К. Гедройц и др., основываясь на теории Г. Фрейндлиха, объясняли причину устойчивости возникновением заряда при адсорбции ионов гидроксила глиняными частицами [13].

Прочность связи различных ионов к частицам не одинакова и определяется степенью их подвижности. По Б. Бреггу ОН-ионы удерживаются особенно прочно, что и является причиной отрицательного заряда глиняных частиц в водной среде [60, 61]. Коагуляцию шликера при избытке щелочи по теории Фрейндлиха объясняли тем, что при больших концентрациях электролита глина адсорбирует не ионы гидроксила, а катионы, понижающие ее заряд [5].

Большая диэлектрическая постоянная воды, равная 81, ослабляет силу связи между частицами глинистых минералов и поверхностными ионами. Последние легко диссоциируют, смещаясь от поверхности частицы, в зависимости от валентности, на различные расстояния. В результате диссоциации нарушается взаимная компенсация зарядов ионов поверхностного слоя частиц, приобретая некоторый потенциал. Электрокинетический потенциал влияет на такие свойства глин как: дисперсность, набухание; поэтому изменяя состав жидкой фазы системы, можно регулировать такие физико-химические показатели глины как устойчивость ее суспензий, вязкость, набухание глины, усадка при высыхании и т.д. [62].

1.4. Электрический ζ -потенциал глиняных частиц

По схеме двойного слоя Гельмгольца (рисунок 1.3) выделяют плотную часть двойного слоя (или слой Штерна) и диффузную. Плотная часть в общем представляется в виде внутренней и внешней части. Внутренняя часть образована дегидратированными ионами, адсорбированными на данной поверхности. Внешнюю часть плотного слоя составляют гидратированные ионы, взаимодействие которых с поверхностью практически лишено специфичности. С положением этих

ионов связывают внешнюю плоскость Гельмгольца, за которой находится диффузная часть двойного слоя.

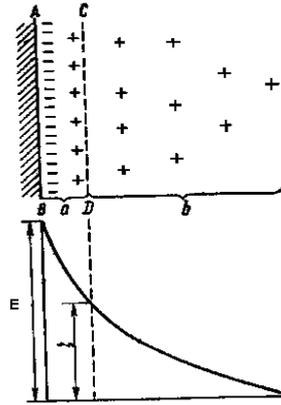


Рисунок 1.3 – Схема строения двойного электрического слоя и график падения потенциала [13]

Компенсирующие ионы представлены слоем молекул воды, адсорбированных поверхностью, слой (a) [63]. Другая их часть образует диффузионный слой (b), плотность которого постепенно падает по направлению к жидкой фазе. Катионы этого слоя легче вступают в реакции обмена, чем катионы малоподвижного гельмгольцевского слоя. Образование этих слоев играет основную роль в определении электрохимических свойств глиняных частиц, с которыми связана устойчивость глиняных суспензий. На границе раздела «глинистая частица – вода» имеются два потенциала: термодинамический (E) и электрокинетический (ζ -потенциал). Если E представляет собой падение потенциала во всем двойном слое, то ζ определяет потенциал в диффузной его части.

Величина ζ -потенциала в этом случае определяется валентностью одноименных ионов и их гидратацией и выражается формулой:

$$d = \frac{K}{\sqrt{\sum C' z^2}}, \quad (2)$$

где d – толщина двойного электрического слоя; K – константа, зависящая от температуры; \sum – знак суммирования (для тех случаев, когда раствор содержит несколько электролитов с ионами различной валентности); C' – концентрация иона; z – валентность иона.

Для оценки влияния электролитов на стабилизацию шликеров пользуются правилом Шульце-Гарди, в соответствии с которым сила флокулирующего дей-

ствия растёт с увеличением валентности ионов [13]. Расчёты Б.В. Дерягина показали [63], что коагуляция системы наступает при исчезновении энергетического барьера. В изоэлектрическом состоянии, когда ζ -потенциал равен нулю, частицы слипаются при их столкновении друг с другом.

П.А. Ребиндер и его сотрудники показали, что глинистые суспензии могут быть стабилизированы не только электролитами, но и поверхностно-активными веществами, образующими в воде гидрофильные коллоидные и полукolloидные растворы [1]. Авторами работ [64] дана характеристика форм связи воды по ее технологическим и физическим свойствам. Более точные характеристики воды были даны А. В. Думанским [13] и П. А. Ребиндером [1].

По П.А. Ребиндеру различают следующие формы связи воды: 1) химически связанную; 2) адсорбционную; 3) капиллярно связанную (эту влагу П. А. Ребиндер рассматривает как свободную воду, так как энергия связи ее зависит от природы стенки капилляра); 4) свободную. Технологические свойства водных шликеров существенно зависят от физико-химически связанной воды. Кроме того, поверхность частиц глины удерживает некоторое количество рыхлосвязанной воды [65, 66].

А.В. Думанский и Бредли [67,68] обосновали явление многослойной адсорбции и показали, что свойства воды полимолекулярных слоев не отличаются от свойств обычной не связанной воды. Во всех случаях авторы отмечают влияние поверхности глинистых частиц на технологические и реологические свойства шликеров.

1.5. Физико-химические и реологические свойства шликеров

Шликер представляет собой концентрированную суспензию порошка в жидкости и добавки, улучшающие его свойства. Качество отливок зависит от текучести, седиментационной и агрегативной устойчивости, заполняемости формы, высокого содержания твердой фазы и др. Шликер не должен обладать тиксотропией или дилатенсией. Основными из перечисленных свойств шликера считают текучесть и устойчивость. Общие типы реологических кривых приведены на рисунке 1.4 [63, 69-72].

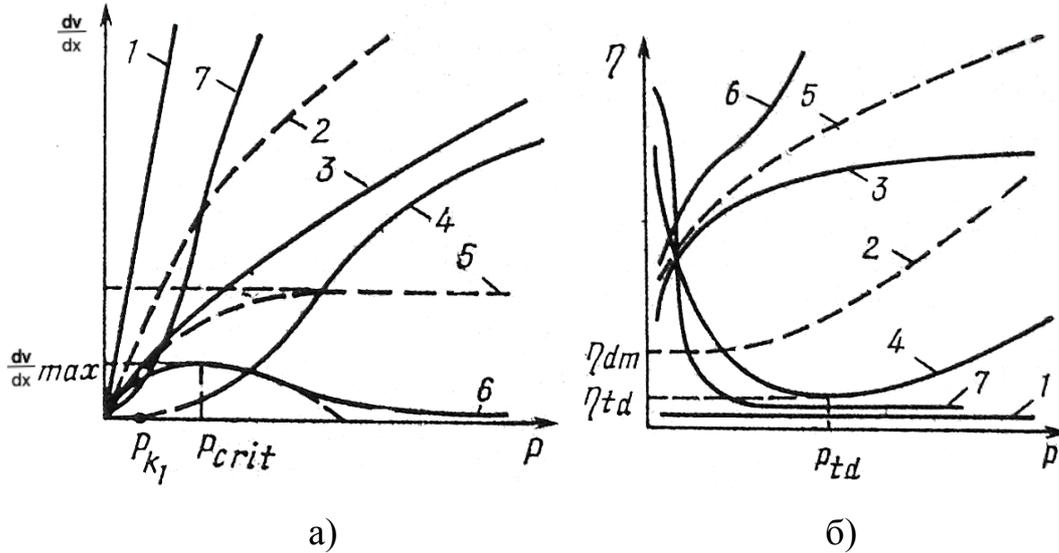


Рисунок 1.4 – Деформация (а) и вязкость (б) основных типов реологических кривых шликеров [42]:

- 1 – Ньютоновский; 2 – дилатенсный с выраженной минимальной вязкостью;
- 3 – дилатенсный с условно устанавливающейся равновесной вязкостью;
- 4 – тиксотропно-дилатенсный; 5 – дилатенсный с устанавливающейся скоростью дилатенсного деформирования; 6 – дилатенсный с переходом в твердообразное состояние; 7 – тиксотропный

Реологические и физико-химические свойства шликеров (текучесть, вязкость, тиксотропия, дилатенсия и др.) подробно рассмотрены в работах П.А. Ребиндера [1], Г. Фрейндлиха [59] и др. Из представленных реологических кривых (рисунок 1.4) следует, что реологические свойства шликеров зависят от многих факторов системы «глина – вода» (дисперсности частиц, температуры, давления и т.п.). Кроме того, по П.А. Ребиндеру [1] устойчивость глинистых шликеров определяют слои из молекул поверхностно-активных веществ.

1.6. Влияние формы частиц на их агрегацию

Форма частиц влияет на вязкость и стабильность глинистых шликеров и как следствие на плотность отливки. Лучшими для шликерного литья является непористые порошки сферической формы, позволяющие получить наилучшую упаковку частиц.

Реологические свойства водных систем глин показывают [40] на сложную зависимость от свойств поверхности частиц, их морфологии, способа укладки при формировании структуры отливки и других характеристик. Явление агрегации

частиц, обусловленное поверхностными явлениями (притяжение и отталкивание частиц), регулирует реологию и укладку глинистых частиц. Различные виды агрегации приведены на рисунке 1.5.

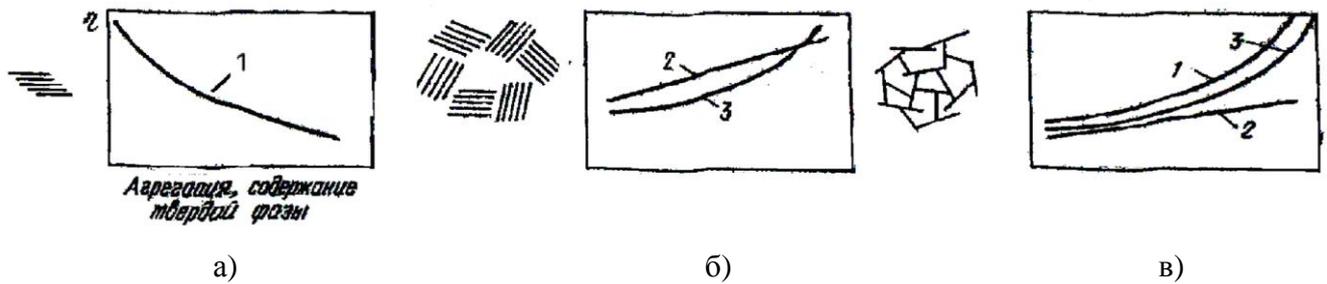


Рисунок 1.5 – Агрегация частиц:

(а) - тип «колода карт», (б) - сцепление агрегатов типа «колода карт», (в) - тип «карточный домик»; (1) - влияние на вязкость шликеров степени агрегации и содержания твердой фазы, (2) - твердая фаза дефлокулирована, (3) – твердая фаза агрегатирована [63]

Агрегаты содержат большое количество воды и увеличивают вязкость шликера. Зависимости вязкости суспензий от концентрации твердой фазы изложены в работах [53-58].

1.7. Промышленные изделия, получаемые методом шликерного литья с использованием ПАВ

Независимо от способа изготовления изделий механизм набора стенки изделия одинаков. Он заключается в осаждении твердой фазы шликера на внутренней поверхности гипсовой формы при одновременном поглощении жидкой фазы порами формы. Кинетика набора стенки изделия зависит от скорости капиллярной диффузии жидкой фазы шликера формой (проницаемость гипсовой формы составляет $2,5 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-11}$ л/см²), гранулометрического состава твердой фазы, соотношения твердой и жидкой фаз, а также от скорости диффузии воды из шликера слоем образовавшегося черепка на гипсовой форме (проницаемость слоя черепка $(2,4-3) \cdot 10^{-11}$ л/см²). Этот слой нарастает пропорционально корню квадратному из времени набора стенки изделия. Пористость (42-47 %) и средний размер пор $0,38 \pm 0,01$ мкм в отливке не зависят от структуры гипсовой формы [73-75].

Скорость набора отливки возрастает (при том же размере пор) с увеличением пористости гипсовой формы и обусловлена главным образом сопротивлением

образовавшегося слоя отливки на поверхности гипсовой формы. Гранулометрический состав твердой фазы влияет на скорость набора стенок изделий. Она будет выше, если поверхностный слой изделия образуется из частиц, не имеющих плотной упаковки. Однако укрупнение частиц повышает скорость набора стенок, что приводит к разнотолщинности изделий. Повышенное содержание в шликере тонкодисперсных фракций вызывает снижение скорости набора стенок изделия и прилипание последнего к форме [76-80].

Глинистые частицы в наружной части отливки располагаются так, что их базисные плоскости ориентированы параллельно поверхности гипсовой формы. Ориентированное положение глинистых частиц сохраняется и в обожженных изделиях, что фиксируется аналогичным положением муллитовых новообразований. Такая структура понижает прочность изделий.

Устранению ориентированной структуры отливки способствует применение жидкотекучих шликеров при постоянной концентрации в них твердой фазы, что достигается использованием соответствующих дефлокулянтов (разжижителей). Однако скорость набора стенок отливки падает при увеличении влажности шликера и высокой степени дефлокуляции. Повышение интенсивности набора стенки изделий достигается путем снижения влажности шликера и использованием различных электролитов. С этой же целью повышают содержание отошающих компонентов в массе.

В результате поглощения воды гипсовой формой, образовавшийся слой уплотняется, изделие дает усадку и отделяется от формы, что облегчает извлечение его из формы. Повышенное содержание тонких фракций в шликере вызывает большую усадку изделия. Интенсивность набора черепка и качество отлитых изделий зависят от температуры шликера, содержания в нем воздуха и др. Например, подогревание форм до температуры 60 °С в 2 раза ускоряет набор стенки изделий в результате увеличения текучести шликера [62, 81].

В производстве художественной керамики при выпуске изделий сложной формы процесс литья является основным способом формования. Во многом на качество литьевых изделий влияют соблюдение регламентов технологического процесса, а также реологические свойства шликера. Традиционными электроли-

тами при приготовлении керамического шликера служат растворимое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$) и сода (Na_2CO_3). Опыт использования традиционных электролитов при приготовлении шликера показывает, что они имеют узкий интервал разжижения и замедленную фильтрацию [82-85].

Майоликовые шликеры на основе полиминеральных глин, в отличие от фарфорового шликера, имеют повышенную влажность, которая связана с минеральным составом легкоплавких глин, в которых доминируют монтмориллониты. В этом случае разжижение глинистых суспензий электролитами, определяются катионным обменом и концентрацией связанной воды [86-91].

Монтмориллонитосодержащие глины характеризуются специфическим характером разжижения. При введении щелочных электролитов в монтмориллонитовые глины вязкость суспензий возрастает до максимума, что не наблюдается в глинах другого минерального состава. Это объясняется увеличением количества прочносвязанной воды вследствие вхождения ее в межпакетные слои монтмориллонита. Межпакетная сорбция воды усиливается при замещении поглощенных природной монтмориллонитовой глиной катионов кальция и магния натрием электролита [15, 53, 92-94].

Установлено, что при введении электролитов в суспензии каолинито-гидрослюдистых глин разжижение сопровождается уменьшением содержания в них связанной воды. Введение в состав майоликового шликера органического разжижителя – соль акриловой кислоты или полиакрилат натрия (40 %-ный ПАН), который по способности диссоциироваться в водных растворах относится к анионным полимерам [19].

Дефлокуляционное воздействие полиакрилатов зависит от их способности адсорбироваться на поверхности минеральных частиц. Дефлокуляционные свойства солей полиакриловой кислоты в значительной степени зависят от длины цепи полимера. Полиакрилат натрия имеет следующее строение (рисунок 1.6). В этом полимере один ион водорода замещен ионом Na: $n + m = 80-140$, что соответствует молекулярной массе от 8000 до 15000.

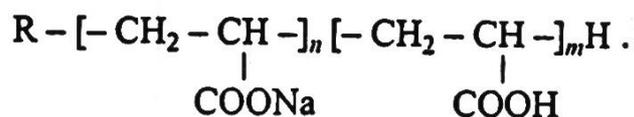


Рисунок 1.6 – Структура полиакрилата натрия

Диспергирующую способность ПАН исследовали на глинистых материалах состава (мас. %): 60 пестроцветной глины Гжельского месторождения, 10 кварцевого песка, 20 нефелин-сиенита, 10 глины Часовъярского месторождения [19]. Оптимальное разжижение майоликового шликера было достигнуто при использовании 40%-ного ПАН и его концентрации в шликере около 0,043 %, причем влажность шликера 50,2 %. Дальнейшее увеличение концентрации в шликере приводит к тиксотропным явлениям. Традиционный электролит (жидкое стекло) в шликере вызывает тиксотропные явления при содержании 0,05 %, влажности 51,1 % и имеет более узкий интервал разжижения, чем шликер, содержащий 40 %-ный ПАН.

Керамический шликер, который используется для производства изделий с большой толщиной стенки и узким горлышком, должен обладать высокими технологическими характеристиками – хорошей текучестью и низким значением коэффициента загустеваемости (1,4-1,8) [95]. Компонентами такого шликера являлись легкоплавкие глины месторождений Белоруссии «Гайдуковка» (30 %) и «Лукомль» (30 %), латненская огнеупорная глина, нефелин-сиенит, стеклогранулят и высокоглиноземистый шамот, вводимые по 10 %. Для улучшения реологических свойств шликера были использованы – кальцинированная сода (Na_2CO_3), жидкое стекло ($Na_2O \cdot 2,8SiO_2$), триполифосфат натрия ($Na_5P_3O_{10}$), УЩР.

Углещелочной реагент – продукт взаимодействия бурого угля с 40-55 % раствором щелочи. Действующим началом реагента являются щелочные гуматы, представляющие собой сложную смесь продуктов окисления органического вещества и условно разделяемые на водорастворимые фульвокислоты, растворимые в спирте гиматомелановые кислоты и щелочерастворимые гумусовые кислоты. Химически щелочные гуматы представлены легко гидролизующимися солями многоосновных слабодиссоциированных кислот [18].

Электролиты вводили при помоле в массу (сверх 100 %) как отдельно, так и комплексно. Влажность шликера составляла 45 %, плотность – 1700 г/см³, рН был равен 8-9 [95]. Введение в шликер, содержащий каолинитомонтмориллонитогидрослюдистые глины, 0,3-0,6 % жидкого стекла улучшило его физико-химические и реологические характеристики. Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании в качестве электролита триполифосфата натрия. Наилучшая текучесть (10-11 с) отмечается при введении 0,30-0,45 % триполифосфата натрия. Коэффициент загустеваемости при этом находится в пределах 1,8 [95].

Применение кальцинированной соды и углещелочного реагента индивидуально в качестве электролитов малоэффективно, так как значительного улучшения текучести шликера не происходит. Высокие значения коэффициента загустеваемости шликеров при использовании данных электролитов свидетельствуют о малоэффективности их индивидуального действия.

При совместном применении кальцинированной соды и жидкого стекла время истечения уменьшается до 12 с, коэффициент загустеваемости до 1,6. Однако в процессе выстаивания шликер несколько теряет текучесть и возможность использования его для литья изделий сложной формы ограничена [95].

Совместное применение жидкого стекла, кальцинированной соды и триполифосфата натрия, а также жидкого стекла, кальцинированной соды и углещелочного реагента вызывает еще более значительное снижение коэффициента загустеваемости (до 1,30-1,37) и времени истечения шликера (до 7,2-7,8 с). Однако, как показали испытания, при литье толстостенных изделий сложной формы с таким сложным электролитом затруднен слив шликера через суженное горлышко отливки, в то время как при использовании комбинации из четырех электролитов: жидкое стекло – кальцинированная сода – триполифосфат натрия – углещелочной реагент в количестве 0,20, 0,15, 0,05 и 0,03 %, соответственно, шликер соответствует техническим требованиям.

Механизм действия ТПФН на разжижение шликеров объясняется адсорбцией полифосфат-ионов на поверхности слоев кремнекислородных тетраэдров, вследствие близости строения и размеров анионов триполифосфата и кремнекислородных тетраэдров глинистых минералов. Кроме того, геометрические пара-

метры полифосфата способствуют более плотной укладке их в структурной сетке воды. Наличие в углещелочном реагенте карбоксильных, карбонильных и метаксильных групп также способствует адсорбированию активной его части на глинистых частицах [95].

Разработана комплексная добавка, состоящая из жидкого стекла, соды и ТПФН, в которой импортный дефлокулянт реотан заменен на суперпластификатор С-3 [64].

В суспензии, содержащие 56 % сухого вещества каолинито-гидрослюдистых глин и 62 % каолина, вводили соду, жидкое стекло, ТПФН, реотан и пластификатор С-3. Добавки вводили в виде как индивидуальных веществ, так и комплексов: 1) 0,02 % С-3 + 0,08 % ТПФН; 2) 0,03 % С-3 + 0,06 % жидкое стекло + 0,025 % сода. Состав производственной добавки следующий: 0,03 % реотан + 0,06 % жидкое стекло + 0,025 % сода. Результаты показали, что индивидуальные добавки менее эффективно разжижают суспензии, чем комплексные [64].

Аналогично исследовали влияние добавок на реологические свойства керамического шликера следующего состава (мас. %): 52 глинистых материалов, 32 отощающих, 15 плавней. При этом комплексные добавки, содержащие пластификатор С-3, действуют более эффективно, чем производственная добавка. В случае использования производственной добавки коэффициент загустеваемости (K_3) составлял 1,7, в то время как введение комплекса С-3 + жидкое стекло + сода привело к снижению K_3 до 1,5, а добавление комплекса С-3 + ТПФН до 1,2 [64].

Кинетика набора керамической массы на стенках гипсовой формы, при введении ТПФН в комплексе с пластификатором С-3, увеличивается на 4 % ($0,058 \text{ г/см}^2$) по сравнению с производственной добавкой ($0,056 \text{ г/см}^2$). Введение же С-3 в комплексе с содой и жидким стеклом позволяет повысить скорость набора на 19 % ($0,062 \text{ г/см}^2$). При введении 0,10 % ТПФН в качестве индивидуальной разжижающей добавки скорость набора массы ниже ($0,053 \text{ г/см}^2$), чем при введении производственной добавки [64].

Выводы

1. В научно-технической литературе не в полной мере рассмотрены сведения о химическом составе катионов на поверхности глинистых частиц и их влиянии на обменные процессы при взаимодействии с электролитами.

2. Специфическое поведение суспензий глин, содержащих минералы группы монтмориллонита, связано с особенностями их дефлокуляции, спецификой процесса связывания воды и отличиями в природе взаимодействия таких глин с электролитами.

3. В водном растворе ионизированные ПАВ легко адсорбируются на поверхности глинистых частиц и участвуют в процессах катионного обмена и изменения содержания связанной воды. В связи с этим представляет большой интерес влияние состава поверхности глинистых частиц на данные обменные процессы.

4. Использование комплексных разжижающих добавок, благодаря их высокой проникающей способности гидратированных ионов натрия, интенсифицирует процессы пептизации и самопроизвольного диспергирования с образованием на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя диффузного характера, препятствующего их коагуляции.

5. При оптимальных концентрациях электролита наблюдается последовательное возрастание разжижающей способности, сопровождающееся резким снижением действующих сдвиговых напряжений, при которых градиент развития деформации достигает наибольших, а эффективная вязкость – наименьших значений. Это свидетельствует о стабилизации системы.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Методы исследования

Химический состав глинистого сырья определяли по ГОСТ 2642. Определение размера частиц глинистого сырья производили по ГОСТ 21216-2014, содержания свободного диоксида кремния – ГОСТ 21216-2014.

Разность между верхним и нижним пределами пластичности являются характеристикой пластичности глин, и называется числом пластичности, которую определяли методом балансирного конуса (ГОСТ 21216-2014). При определении коэффициента чувствительности сырья к сушке использовался метод З.А. Носовой (НИИСтройкерамика) [97].

Степень спекания оценивали величиной водопоглощения, пористости и кажущейся плотности по ГОСТ 2409-2014.

Рентгенофазовый анализ глин в природном состоянии и после обжига проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, с использованием CuK_α – излучением ($\lambda = 0,154$ нм). Скорость съемки составляла $2^\circ/\text{мин}$, напряжение анод-катод 40 кВ, анодный ток 25 мА, интервал съемки составлял $5-80^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. Для идентификации фаз использовали данные картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), издание седьмое, 2001 г. Величину допустимой погрешности в большинстве случаев принимают равной 1 % для межплоскостных расстояний и 10-15 % для оценки относительной интенсивности [98, 99].

Для определения тепловых эффектов при нагревании образцов использовали ДТА. Анализ проб осуществляли на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter [100].

Химический анализ поверхности. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием характеристического рентгеновского излучения. РФЭС является методом определения химического состоя-

ния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал с глубин до 3-8 монослоев, что в совокупности с ионным профилированием обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением 1-5 нм.

Исследование глинистого материала производили на спектрометре ESCA-LAB МК II в Центре коллективного пользования УрО РАН «Электронная спектроскопия и СТМ-микроскопия поверхности». В качестве материала анода для генерации рентгеновского излучения использовался $\text{AlK}_{\alpha_{1,2}}$ ($E_{h\nu}=1456,6$ эВ) в диапазоне энергий связи от 0 до 1350 эВ с шагом 0,7 эВ и энергией пропускания спектрометра 100 эВ. Калибровка энергий связи спектрометра проводилась по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ); погрешность измерения энергии связи составляла 0,1 эВ; спектральное разрешение 0,8-0,9 эВ. Поправка на зарядку образца вводилась по энергии $\text{C}1s$ (284,5 эВ). Вакуум во время измерений поддерживался на уровне 10^{-8} Па. Количественный анализ состава поверхности проводился на основе определения площадей линий выделенных элементов с учетом теоретически рассчитанных сечений фотоионизации данных линий. Точность содержания элементов на поверхности составляет 1,0 ат. % [101-104]. Глубина анализа РФЭС составляет 3-5 нм поверхностного слоя.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали структуру глинистых материалов, морфологию поверхности, характер распределения частиц по форме и размерам. В работе использовали растровый электронный микроскоп BS-301 (Tesla, ЧССР) с ускоряющим напряжением 10-20 кВ. Исследование проводили на пробах изучаемых глин с размером зерна менее 0,5 мм. Получены изображения образцов во вторичных электронах с увеличением $\times 500$ и $\times 10\,000$.

При подборе электролитов для разжижения глин в фарфоровый стакан ёмкостью 500 мл заливали определенный объем воды и всыпали отвешенное количество глины для получения малоподвижного шликера. В остальные стаканы заливали такое же количество воды, но с добавлением электролита. Количество введённого электролита должно быть таким, чтобы при пересчёте на сухую массу его содержание от одной пробы к другой изменялось всегда на одну величину.

Перемешивали суспензии при помощи пропеллерной мешалки в течение 15 мин. Выливали шликер из стакана в вискозиметр и по секундомеру определяли время истечения его в мерную колбу 100 мл. Опыт повторяли трижды и брали среднее время. Результаты оформляли в виде графика зависимости времени истечения шликера от концентрации электролита [105, 106].

Определение влажности, плотности, текучести керамических шликеров и тонкости помола проводили по ГОСТ 21216-2014.

Скорость набора массы на поверхности гипсовой формы определяли методом гипсовых полусфер [97, 107]. С этой целью предварительно определяли влажность шликера, а затем в гипсовые полусферы с известным внутренним диаметром доверху наливали шликер и выдерживали в течение – 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мин. По прошествии указанного времени излишек шликера сливали, а полусферы на 2-3 мин оставляли на рейках для окончательного стекания шликера. После этого полусферы взвешивали, определяли массу набранного слоя керамического материала и рассчитывали скорость его образования.

Для каждой продолжительности набора определяли q (г/см²) отношение массы набранного слоя к поверхности гипсовой формы:

$$q = P_{\text{сух.отл.}} / S, \quad (4)$$

где $P_{\text{сух.отл.}}$ – масса сухой отливки, г; S – поверхность гипса, соприкасающаяся со шликером, см².

Скорость набора массы V_H (г/см² · мин) находили по формуле:

$$V_H = q / \tau, \quad (5)$$

где τ – продолжительность набора массы, мин.

Определение скорости влагоотдачи производили методом фильтрационного анализа с применением одних и тех же воронок и при постоянном разрежении и количестве шликера. Использовали Бюхнеровскую воронку диаметром 65 мм, разность давлений (атмосферного и в приборе) составляла не менее 66,7 кПа [97, 108, 109].

Водоотдачу шликеров характеризовали показателями фильтрационного анализа: начальным количеством фильтрата, продолжительностью фильтрования, влажностью отфильтрованной массы и общим количеством фильтрата. За

начальное количество фильтрата принималось количество полученной жидкости в первые 5 мин фильтрования. Продолжительность фильтрования характеризовалось временем нахождения шликера в гипсовой форме до окончания процесса впитывания жидкости. Продолжительность фильтрования включало время набора и удаления избыточной влаги из черепка. Общее количество фильтрата, так же как и влажность отфильтрованной массы, показывало полноту удаления воды из отлитого в гипсовых формах изделия после окончания впитывания жидкости гипсовой формой.

Определение реологических свойств шликера на ротационном вискозиметре «Reotest-2». Керамическую суспензию заливали в кольцевой зазор между коаксиальными цилиндрами Н/Н. Сдвигающее напряжение в кольцевой щели цилиндрического измерительного устройства воспроизводится индикаторным прибором. Для оценки вязкости суспензии использовали следующие уравнения:

$$\tau_{\text{рк}} = Z \times \alpha, \quad (6)$$

где $\tau_{\text{рк}}$ – сдвигающее напряжение, 10^{-1} Па; Z – постоянная цилиндра, 10^{-1} Па/дел. шкалы; α – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе, дел.шкалы.

Постоянная цилиндра Z , зависящая от геометрических размеров цилиндрической системы и от упругости пружины динамометра, указывается для измерительного устройства отдельно для диапазона сдвигающего напряжения I и II. Скорость сдвига (скорость деформации) зависит от геометрических размеров цилиндрической системы и скорости вращения (числа оборотов). Значения скоростей сдвига (D_2), рассчитанные для частоты сети $\nu=50$ Гц, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Постоянная цилиндров Z в зависимости от диапазона сдвигающих напряжений

| | Диапазон сдвигающих напряжений | |
|------------------|--------------------------------|-------|
| | I | II |
| | $Z, 10^{-1}$ Па/дел. шкалы | |
| N/N | 3,18 | 31,6 |
| S/S ₁ | 5,70 | 56,9 |
| S/S ₂ | 6,05 | 59,3 |
| S/S ₃ | 7,50 | 77,9 |
| H/H | 27,8 | 277,8 |

При отклонении частоты сети от 50 Гц необходимо внести корректировку скорости сдвига по формуле:

$$D_{r_k} = D_r \times \nu/50, \quad (7)$$

где D_{r_k} – скорректированное значение скорости сдвига, c^{-1} ; D_r – скорость сдвига, c^{-1} ; ν – частота сети, Гц.

По измененным сдвигающему напряжению τ_r и скорости сдвига D_r вычисляют динамическую вязкость η :

$$\eta = \left(\frac{\tau_{r_k}}{D_{r_k}} \right) \times 100, \quad (8)$$

где η – динамическая вязкость, мПа·с; τ_{r_k} – сдвигающее напряжение, 10^{-1} Па; D_{r_k} – скорость сдвига, c^{-1} .

2.2. Характеристики глинистых материалов

В работе использовали глинистое сырье трех минеральных групп, которые представлены месторождениями глин России и Украины:

- «Веско-Прима» – каолинито-гидрослюдистого типа;
- Ярская – монтмориллонитового типа;
- Нижне-Увельская – каолинито-монтмориллонитового типа.

Химический состав глин в природном состоянии и в пересчете на прокаленное вещество приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав глин

| Глина | Содержание оксидов, мас. % | | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | $\Delta m_{\text{прк}}$ |
| «Веско-Прима» | 53,25 | 28,53 | 0,92 | 0,60 | 0,50 | 0,66 | 1,95 | 1,20 | 12,40 |
| | 60,79 | 32,59 | 1,05 | 0,68 | 0,57 | 0,75 | 2,23 | 1,37 | – |
| Нижне-Увельская | 62,14 | 21,48 | 3,10 | 0,60 | 0,28 | 0,55 | 0,81 | 1,14 | 9,90 |
| | 68,97 | 23,84 | 3,44 | 0,67 | 0,31 | 0,61 | 0,90 | 1,27 | – |
| Ярская | 57,96 | 10,7 | 5,0 | 1,57 | 10,62 | 1,97 | 2,47 | 0,56 | 9,0 |
| | 63,69 | 11,76 | 5,49 | 1,73 | 11,67 | 2,16 | 2,71 | 0,62 | – |

В соответствии с ГОСТ 9169-75 глина «Веско-Прима» в зависимости от содержания Al_2O_3 в прокалённом состоянии относится к группе основного глинистого сырья, по количеству Fe_2O_3 – к группе с низким содержанием, а по количеству TiO_2 – к группе со средним содержанием красящих оксидов. Глина Нижне-Увельского месторождения по содержанию Al_2O_3 в прокалённом состоянии относится к группе полукислого глинистого сырья, а по количеству Fe_2O_3 – к группе с высоким содержанием, по количеству TiO_2 – к группе со средним содержанием красящих оксидов. Глина Ярославского месторождения, в соответствии с ГОСТ 9169-75 относится к группе кислого глинистого сырья с высоким содержанием Fe_2O_3 , а по содержанию TiO_2 – к группе со средним содержанием красящих оксидов.

Таким образом, использованное в работе глинистое сырьё по химическому составу охватывает интервал от основного до кислого алюмосиликатного сырья, с различным содержанием красящих оксидов железа и титана. Следует отметить более высокое содержание $K_2O + Na_2O$ (4,44 %) в Ярославской глине, в то время как в Нижне-Увельской и «Веско-Прима» их содержание меньше и составляет соответственно 1,36 и 2,61 % [110].

Гранулометрический состав глин приведен в таблице 2.3. Глина «Веско-Прима» по содержанию частиц размером менее 0,001 мм относится к высокодисперсным глинам, Нижне-Увельская – к среднедисперсным и Ярославская – к низкодисперсным. Глинистые частицы размером менее 0,001 мм влияют на пластичность глин, чем больше их содержание, тем выше пластичность. Глина «Веско-Прима» практически не содержит частиц крупнее 60 мкм и более 94 % в этой глине составляют частицы менее 5 мкм, в то время как Нижне-Увельская и Ярославская содержат 63,1 и 37,6 %, соответственно.

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав глин

| Размер фракции, мм | Содержание фракции в глине, % | | |
|--------------------|-------------------------------|-----------------|--------|
| | «Веско-Прима» | Нижне-Увельская | Ярская |
| Более 0,06 | 0,03 | 4,4 | 3,8 |
| От 0,06 до 0,01 | 0,40 | 25,5 | 53,4 |
| От 0,01 до 0,005 | 4,4 | 6,9 | 5,6 |
| От 0,005 до 0,001 | 20,3 | 15,9 | 10,7 |
| Менее 0,001 | 74,9 | 47,2 | 26,5 |

Глинистые минералы имеют общую тенденцию, чем больше содержание частиц менее 2 мкм, тем выше их пластические и другие специфические свойства (адсорбция, способность к катионному обмену и др.).

Дифференциально-термический анализ глин приведен на рисунках 2.1-2.3, из которых следует, что глина месторождения «Веско-Прима» имеет три эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (рисунок 2.1). Эндотермические эффекты связаны с разложением минерала лимонита при температуре 150 °С по реакции $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$, с удалением воды при разложении слюды при температуре 190 °С и дегидратацией каолинита при температуре 571 °С по реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании выше 960 °С наблюдается экзотермический эффект, связанный с перестройкой кристаллической решетки метакаолинита с образованием муллита и кристобалита по реакции: $3[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. Общие суммарные потери массы при нагревании глины «Веско-Прима» составляют 12,4 %, причем основные потери относятся к дегидратации каолинита (рисунок 2.1).

При нагревании Нижне-Увельской глины на дериватограмме обнаруживаются четыре эффекта, из которых только один при температуре 951 °С является экзотермическим, а остальные – эндотермические (рисунок 2.2). Эндотермический эффект при минимальной температуре 139 °С связан с удалением адсорбционной воды из примесных минералов – гидрогематита и лимонита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Второй эндотермический эффект при температуре 200 °С, тесно сопряженный с первым, обусловлен присутствием в глине минерала монтмориллонита. Суммарные потери массы к этому моменту составляют 2,4 % и включают не только потери массы при разложении гидрогематита и лимонита, но и при превращении монтмориллонита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Не исключено, что указанные потери массы включают разложение гидрослюды ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которая может присутствовать в глине данного месторождения [111, 112].

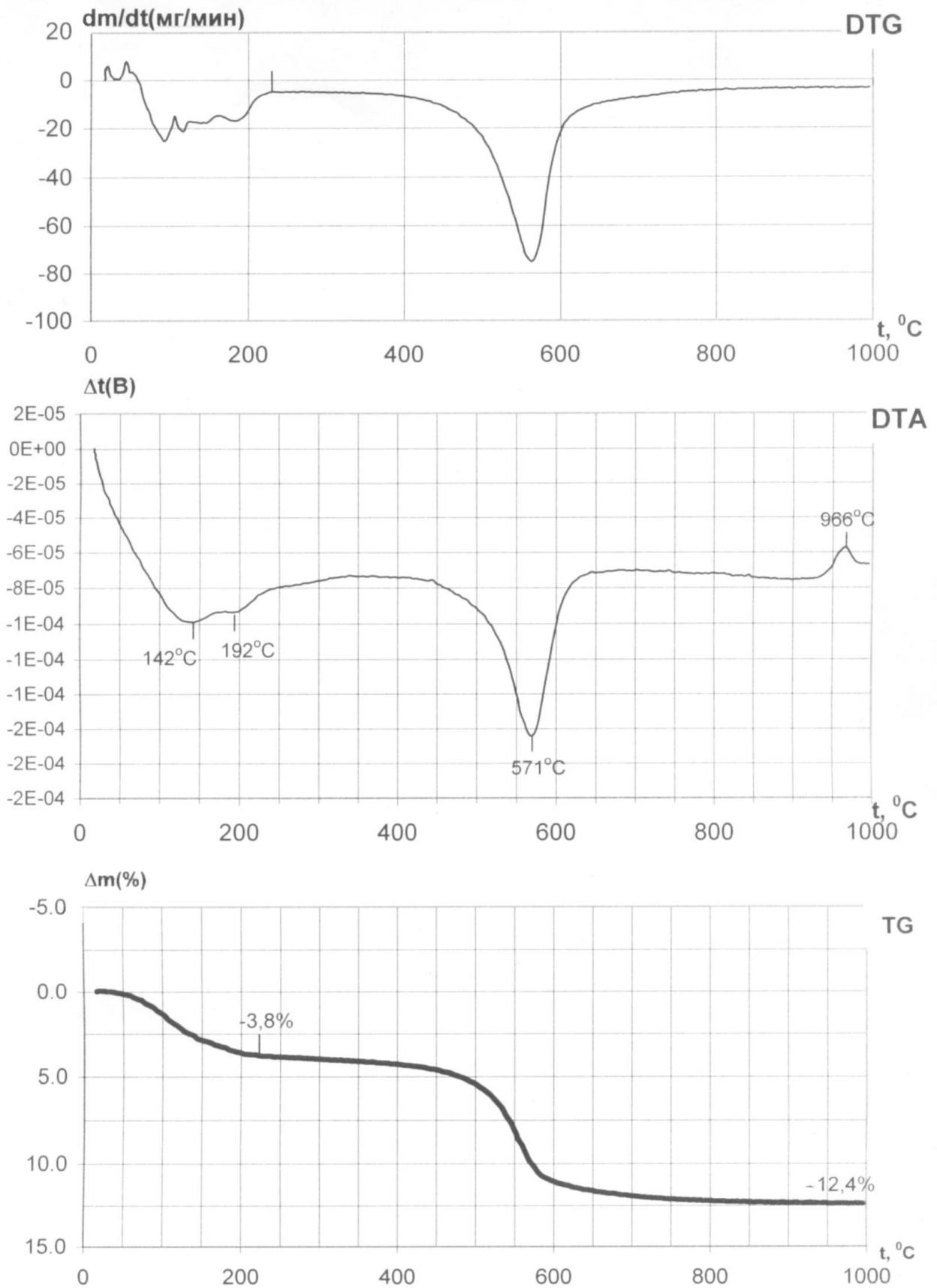


Рисунок 2.1 – Результаты ДТА глины «Веско-Прима»

Эндотермический эффект при температуре 572 °С связан с удалением химически связанной воды при дегидратации каолинита по реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Образовавшиеся кристаллические фазы аналогичны каолиниту, находящемуся в глине «Веско-Прима» (рисунок 2.1). Последующий экзотермический эффект при 951 °С обусловлен перестройкой метакаолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) в первичный муллит и кристобалит: $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$.

Дериватограмма Ярославской глины, в сравнении с предыдущими (рисунки 2.1 и 2.2), является более сложной и сопровождается рядом эндотермических эффектов (рисунок 2.3). При нагревании Ярославской глины до 1000 °С экзотермических эффектов не обнаружено. Эндоеффект при температуре 142 °С связан с удалением адсорбционной воды из гидрогематита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и лимонита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), убыль массы при этом составила 3,2 %. При температуре 200 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением воды из решетки монтмориллонита: $3[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Об этом свидетельствуют потери массы 3,9 %. Известно, что убыль массы больше 2 % при данной температуре характерна для минерала монтмориллонита [113].

Эндотермический эффект при 537 °С связан с разложением минерала нонтронита $\text{Fe}_2\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (железистая разновидность монтмориллонита), присутствие которого характерно для монтмориллонитовых глин. При 572 °С происходит полиморфное превращение кварца: β -кварц \rightarrow α -кварц, так как Ярославская глина содержит свободный кварц в крупнодисперсном состоянии (таблицы 2.3 и 2.4), превращение которого в соответствии с диаграммой Фенера сопровождается эндотермическим эффектом.

Эндотермический эффект при температуре 815 °С связан с перестройкой структуры кальцита: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ и сопровождается потерей массы образцом примерно 2 %. Общие потери массы составляют 9 %.

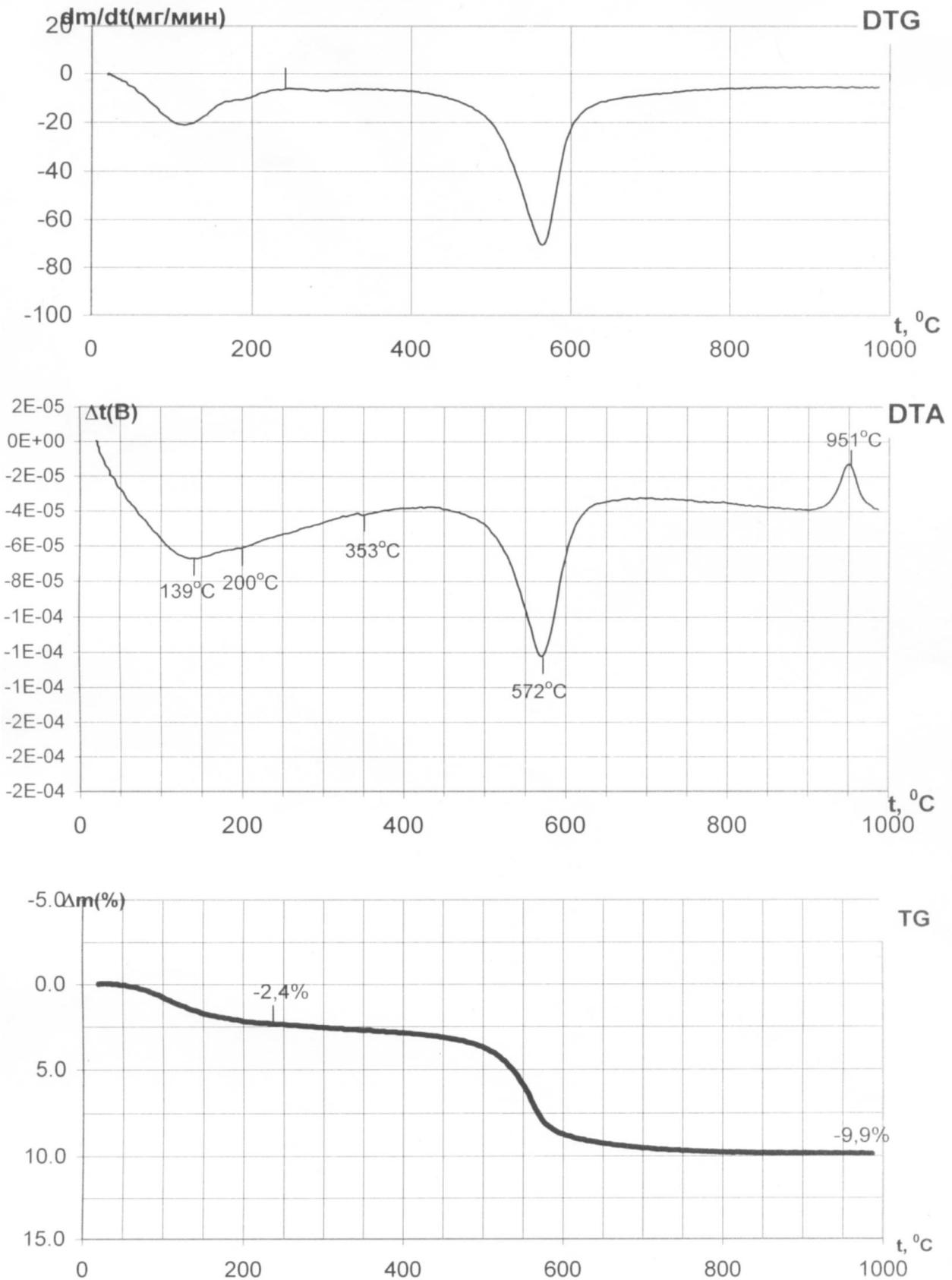


Рисунок 2.2 – Результаты ДТА Нижне-Увельской глины

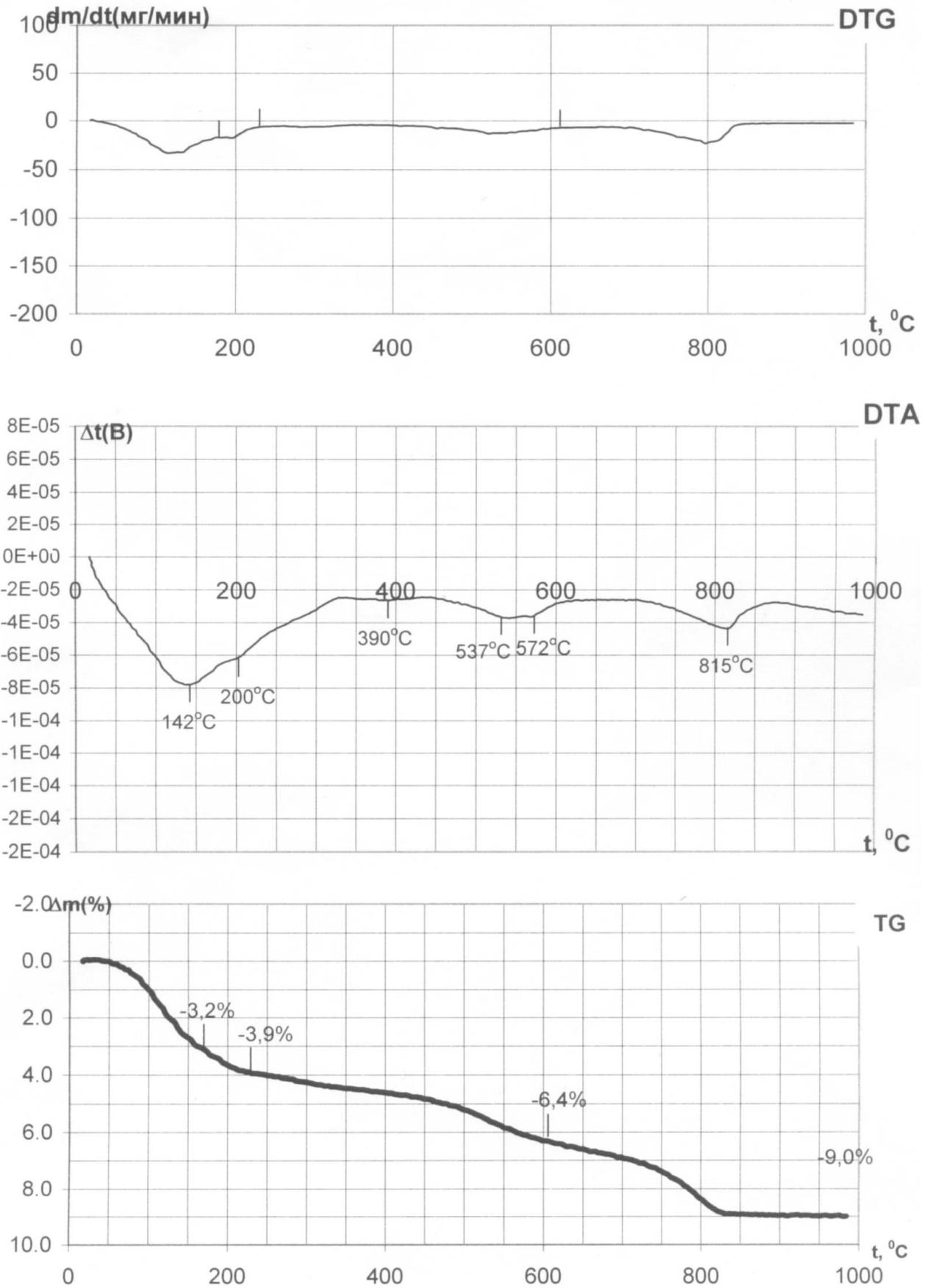


Рисунок 2.3 – Результаты ДТА Ярославской глины

По результатам физико-химических исследований рассчитан минеральный состав исследуемых глин, который приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Минеральный состав глин

| Минерал | Содержание в глине, % | | |
|----------------------------|-----------------------|-----------------|--------|
| | «Веско-Прима» | Нижне-Увельская | Ярская |
| Каолинит | 59 | 53 | - |
| Монтмориллонит | - | 10 | 30 |
| Гидрослюда | 25 | 7 | - |
| Лимонит | 2 | - | - |
| Анортит | - | - | 25 |
| Кальцит | - | - | 16 |
| Свободный SiO ₂ | 11 | 26 | 25 |
| Прочие | 3 | 4 | 4 |

2.3. Характеристики нефелин-сиенита и кварцевого песка, входящих в шихту

Нефелин-сиенит и кварцевый песок широко используются в практике керамического производства в качестве регуляторов технологических и физико-керамических свойств изделий. Химический и минеральный состав нефелин-сиенита согласно аналитическому паспорту поставщика ОАО «Апатит», г. Кировск, кварцевого песка, используемых в данной работе, приведены в таблицах 2.5-2.7, соответственно, гранулометрический состав – таблице 2.7.

Таблица 2.5 – Химический состав нефелин-сиенита

| Содержание оксидов, мас. % | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|-------------------------------|--------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | FeO | P ₂ O ₃ | Δm _{прк.} |
| 45,30 | 27,00 | 2,70 | 0,60 | 2,50 | 12,00 | 6,70 | 1,20 | 1,00 | 0,20 | 0,80 |

Таблица 2.6 – Минеральный состав нефелин-сиенита

| Минерал | Формула | Содержание, мас. % |
|----------------|---|--------------------|
| Нефелин | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ | 74,90 |
| Эгирин | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | 10,50 |
| Полевые шпаты | $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ | 10,50 |
| Сфен | $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ | 3,50 |
| Гидрослюда | $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 1,75 |
| Апатит | $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{F}$ | 0,75 |
| Титаномагнетит | $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ | 0,65 |
| Лепидомелан | $\text{K}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3/\text{Si}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_{10}/(\text{OH}, \text{F})_2$ | 0,25 |

Повышенное содержание щелочных оксидов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в нефелин-сиените способствует снижению температуры обжига керамических изделий и увеличению их плотности. Основной минеральной фазой нефелин-сиенита является нефелин, содержание которого составляет 74,9 % (таблица 2.6).

Нефелин является химическим соединением $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, относящимся к тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [36]. Природный нефелин содержит примеси $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. При температуре 1063 °С он образует расплав. Расплавы нефелина содержат преимущественно катион алюминия в четверной координации и небольшое его количество в шестерной. Такое состояние иона алюминия способствует взаимному замещению и вхождению его в структуру SiO_2 с образованием сложных алюмосиликатов.

Кварцевый песок имеет следующий химический состав (содержание оксидов, мас. %): $\text{SiO}_2 - 99,0$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,07$, $\text{CaO} - 0,36$; $\Delta m_{\text{прк.}} - 0,25$.

Таблица 2.7 – Гранулометрический состав нефелин-сиенита и кварцевого песка

| Размер фракции, мм | Содержание фракции, % | |
|--------------------|-----------------------|-----------------|
| | Нефелин-сиенит | Кварцевый песок |
| Более 0,16 | 33,75 | 34,25 |
| От 0,16 до 0,09 | 30,95 | 29,60 |
| От 0,09 до 0,071 | 14,65 | 15,50 |
| Менее 0,071 | 20,75 | 20,65 |

Выводы

1. Исследуемые глины являются представителями трех основных структурно-минеральных групп: «Веско-Прима» – каолинито-гидрослюдистая; Нижне-Увельская – каолинито-монтмориллонитовая; Ярская – монтмориллонитовая.

2. По дисперсному составу изученные глины отличаются друг от друга: глина «Веско-Прима» относится к высокодисперсной группе, с содержанием глинистых частиц $< 0,001$ мм – 74,9 %, Нижне-Увельская – среднедисперсной, соответственно частиц $< 0,001$ мм около 47,2 % и Ярская – низкодисперсной (соответственно 26,5 %).

3. Методом ДТА установлены термические эффекты фазовых превращений в глинах. Показано, что в минеральном составе глины «Веско-Прима» не присутствует монтмориллонит, а в Ярской глине – каолинит, что соответствует их отношению к группам.

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ СТРУКТУРЫ

3.1. Минеральный состав глин

Для определения минерального состава глин в природном состоянии был проведен рентгенофазовый анализ. Установлено, что глина «Веско-Прима» содержит кварц, характерные для него линии – 0,335, 0,426 нм, каолинит – 0,353, 0,357, 0,446 нм и гидромусковит – 0,324, 0,415, 0,442 нм (рисунок 3.1). Нижне-Увельская глина также содержит кварц – 0,335, 0,426 нм, каолинит – 0,448 нм, помимо этого наблюдаются пики гидрослюда – 0,442 нм, монтмориллонита – 0,320, 0,387 нм и анортита – 0,359 нм. Дифрактограмма Ярославской глины приведена на рисунке 3.1, на которой отчетливо видно линии кварца – 0,335, 0,426 нм, монтмориллонита – 0,320, 0,445 нм, анортита – 0,291, 0,295, 0,316, 0,347, 0,362, 0,378, 0,404 нм и кальцита – 0,303, 0,384 нм.

Таким образом, на дифрактограммах исследуемых глин присутствуют линии кварца. Определение свободного SiO_2 показало, что его содержание в глинах составляет, %: «Веско-Прима» – 10,9; Нижне-Увельской – 26,3; Ярославской – 25,0.

Дифрактограммы исследуемых глин, термообработанных при температурах 950, 1000, 1050 и 1100 °С, приведены на рисунках 3.2-3.5, из которых следует, что муллитосодержащая фаза с параметрами (0,220, 0,229, 0,243, 0,255, 0,270, 0,288, 0,343, 0,351 нм) образуется в глинах «Веско-Прима» и Нижне-Увельской при обжиге при температуре 1050 °С и выше; в то время как в Ярославской глине в исследованном интервале температур муллитовая фаза не обнаружена, что согласуется с данными других авторов [13].

Монтмориллонит состоит из структурных элементов, построенных из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток и промежуточной алюмокислородной октаэдрической сетки. Теоретическая формула монтмориллонита имеет вид $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которой соответствует химический состав: SiO_2 – 66,7 %, Al_2O_3 – 28,3 % и H_2O – 5,0 %, что далеко от практического содержания указанных оксидов (таблица 2.2). Поэтому, монтмориллонит всегда отличается по химическому составу содержанием различных примесей, приводящих к

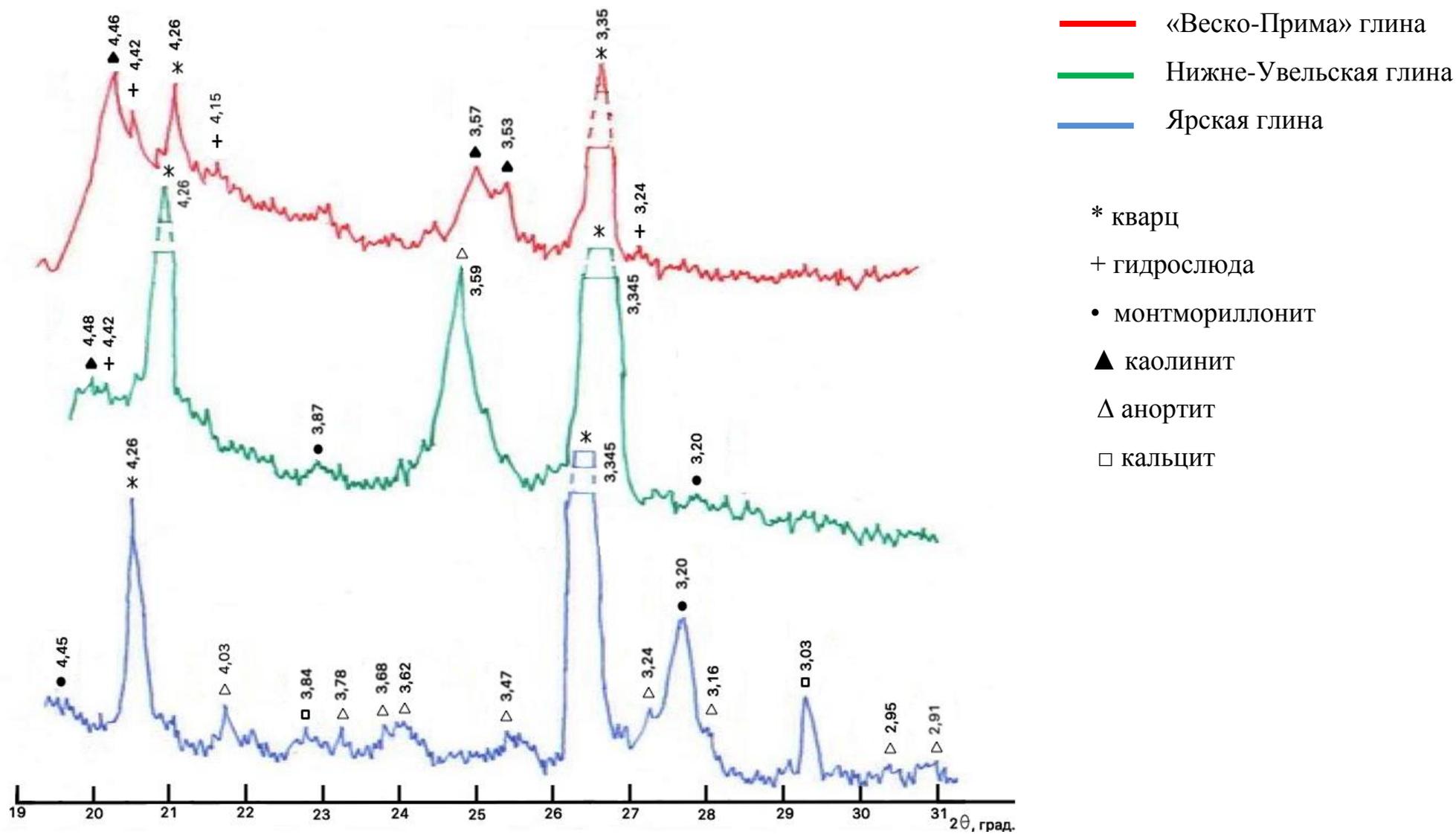


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы исследуемых глин в природном состоянии

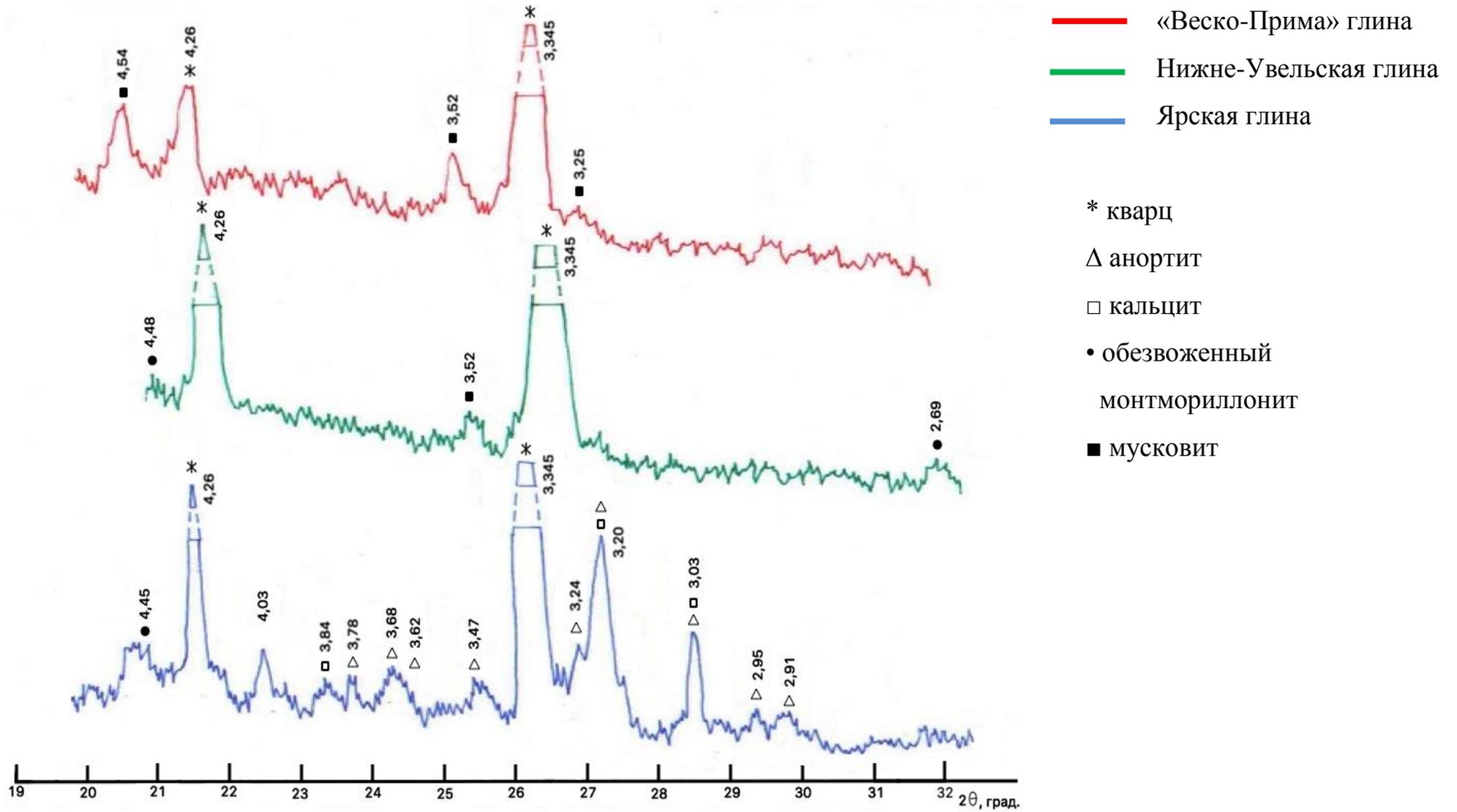


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы исследуемых глин после обжига при температуре 950 °С

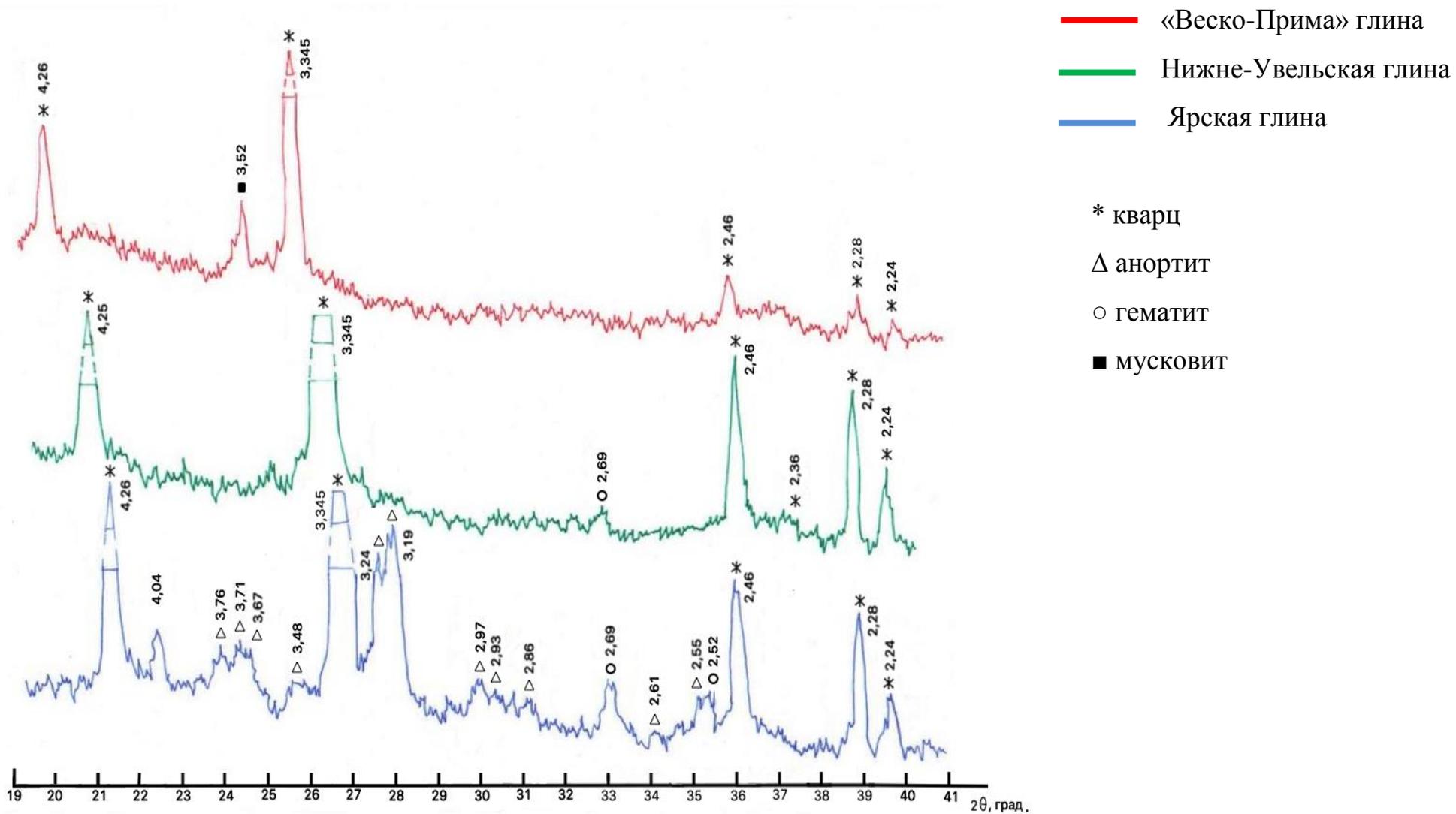


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы исследуемых глин после обжига при температуре 1000 °С

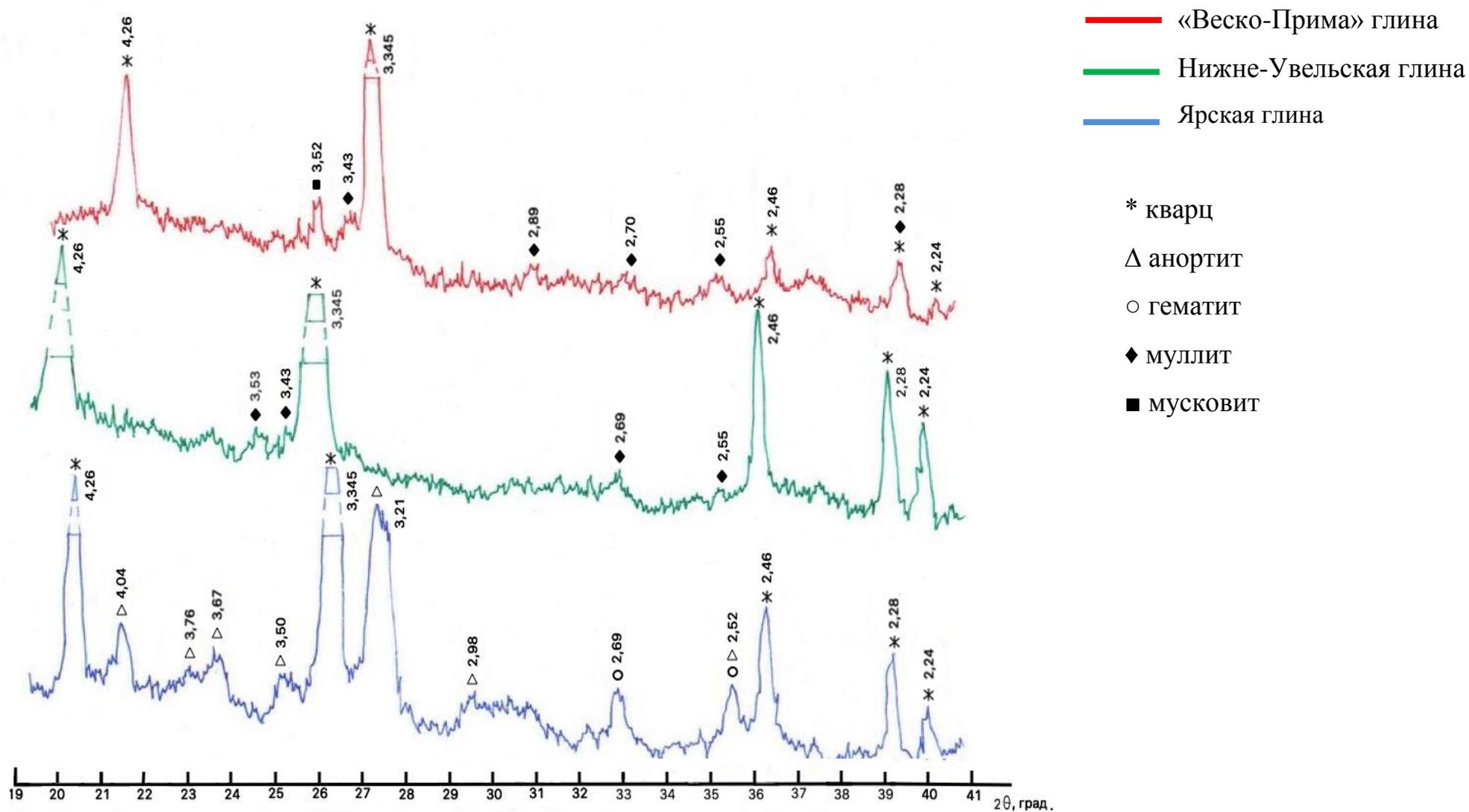


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы исследуемых глин после обжига при температуре 1050 °С

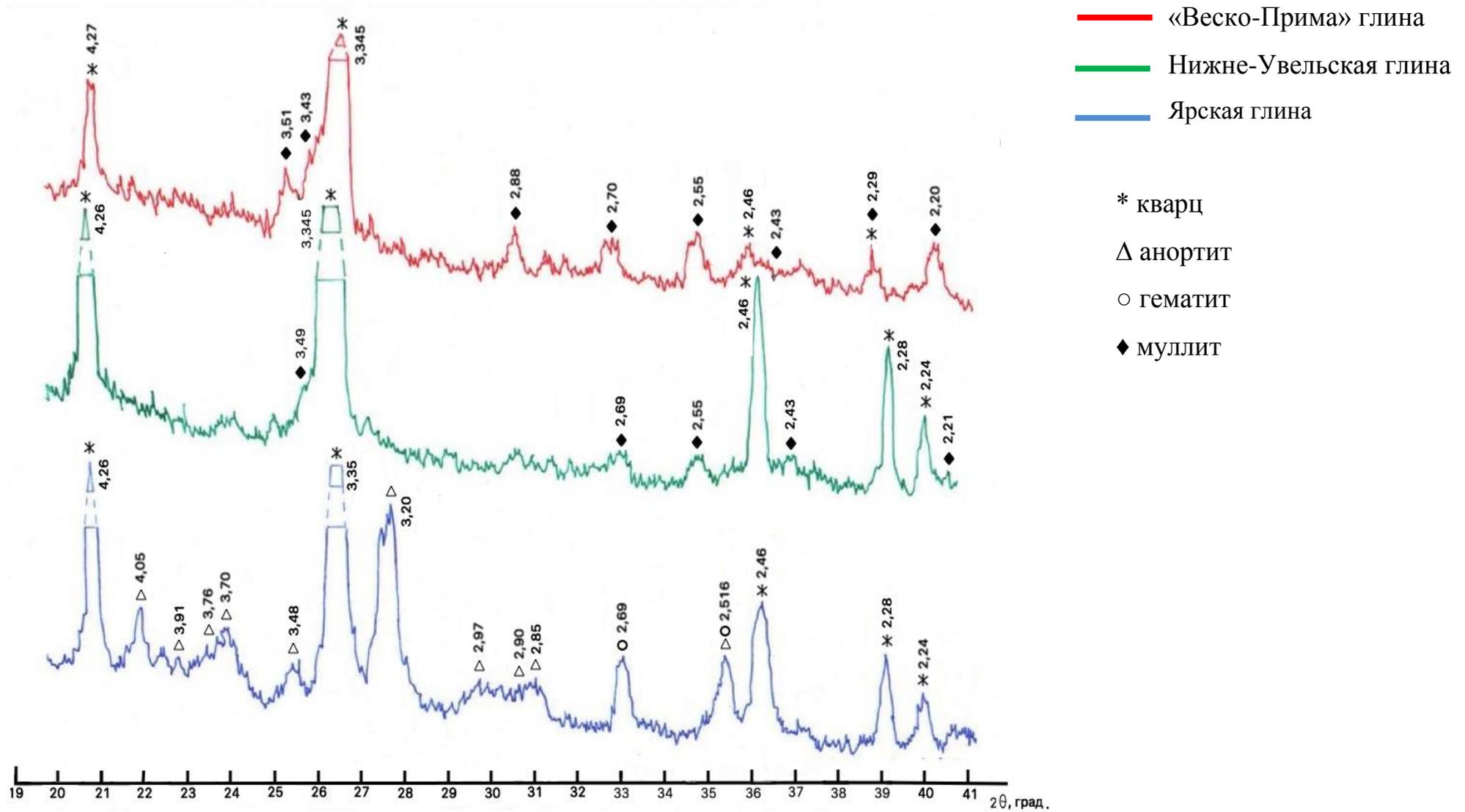


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы исследуемых глин после обжига при температуре 1100 °С

неуравновешенному состоянию кристаллической решетки. Крупные ионы Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,14 \text{ \AA}$) при нагревании не могут встраиваться в структуру муллитовых фаз и образуют минерал анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Анортит является конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации, температура плавления которой $1550 \text{ }^\circ\text{C}$. На всех дифрактограммах Ярской глины (рисунки 3.1-3.5) присутствуют линии анортита.

Повышение температуры обжига образцов из Ярской глины до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ к особым изменениям фазового состава не приводит, за исключением исчезновения на дифрактограммах пиков кальцита и появления гематита. Результаты рентгенофазовых исследований глин после термообработок на различные температуры приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Минеральный состав глин в природном состоянии и после обжига

| Глина | В природном состоянии | Температура обжига, $^\circ\text{C}$ | | | |
|-----------------|--|---|--|--|--|
| | | 950 | 1000 | 1050 | 1100 |
| «Веско-Прима» | Каолинит Гидролюда Кварц | Мусковит Кварц | Мусковит Кварц | Муллит Мусковит Кварц | Муллит Кварц |
| Нижне-Увельская | Каолинит Монтмориллонит Гидролюда Кварц | Мусковит или обезвоженный монтмориллонит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Кварц | Кварц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Муллит Кварц | Муллит Кварц |
| Ярская | Монтмориллонит Анортит Кальцит Кварц | Анортит Кварц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Анортит Кварц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Анортит Кварц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Анортит Кварц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |

3.2. Исследование структуры глин методом растровой электронной микроскопии

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали структуру глинистых материалов, морфологию поверхности, характер распределения частиц по форме и размерам. С этой целью в работе использовали растровый электронный микроскоп BS-301 (Tesla, ЧССР) с ускоряющим напряжением 10-20 кВ. Исследование проводили на пробах трех изучаемых глин с размером зерна менее 0,5 мм. Изображения образцов, полученные во вторичных электронах с увеличением $\times 500$ и $\times 10\ 000$ представлены на рисунках 3.6 и 3.7.

Как видно из рисунка 3.6 частиц размером более 10 мкм в наибольшем количестве содержится в Ярославской глине (57,20 %), что согласуется с данными ее гранулометрического состава. У глины «Веско-Прима» и Нижне-Увельской содержание данных частиц значительно меньше и составляет 0,43 % и 29,96 %, соответственно, рисунки 3.6а и 3.7б.

Структура глинистых частиц с размером около 1 мкм приведена на рисунках 3.6а-3.7в, из которых следует, что частицы каолинита представлены правильными гексагональными пластинками, образующими отдельные агрегаты в форме «книжек» (рисунок 3.7а). Структура частиц Нижне-Увельской глины (рисунок 3.7б) отличается от предыдущих, присутствием в ней до 10 % более мелкодисперсного минерала монтмориллонита. Структура Ярославской глины (рисунок 3.7в) резко отличается от рассмотренных выше слабой упорядоченностью кристаллических фаз и на электронных микрофотографиях частицы монтмориллонита представлены не в виде индивидуальных кристаллов, а в форме сферических агрегатов и хлопьев, что подтверждает высокое содержание монтмориллонита в Ярославской глине – 30 % (таблица 2.4).

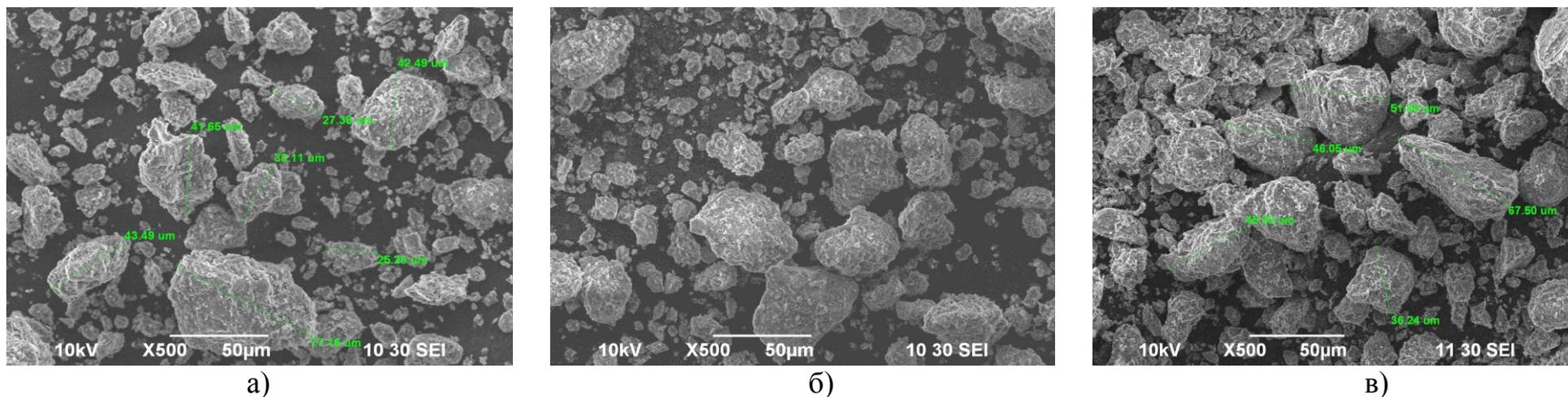


Рисунок 3.6 – Изображения поверхности образцов, полученных во вторичных электронах при увеличении $\times 500$

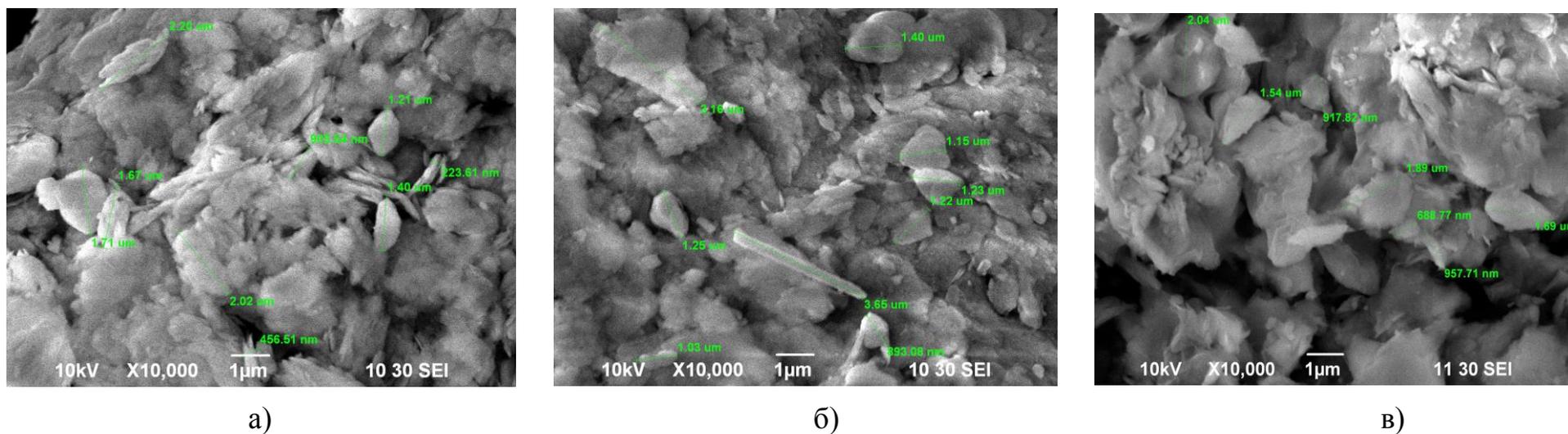


Рисунок 3.7 – Изображения поверхности образцов, полученных во вторичных электронах при увеличении $\times 10\,000$:
 а) каолинито-гидрослюдистая глина; б) каолинито-монтмориллонитовая;
 в) монтмориллонитовая глина

3.3. Исследование состава поверхности глин методом электронной спектроскопии

Характер взаимодействия глинистых частиц друг с другом и с окружающей их водной средой в системе «глина – вода» в значительной степени зависит от обменных катионов глины. Введение ПАВ к глинистым шликерам сопровождается обменными реакциями между молекулами электролита и ионами, расположенными на поверхности глинистых частиц. Поскольку состав и количество обменных катионов как на поверхности, так и в объеме глинистых минералов определяют процессы разжижения и коагуляции при введении электролитов, то это представляет большой практический интерес. С этой целью был исследован состав поверхности глинистых частиц для дальнейшей оценки его влияния при взаимодействии с электролитами, на адсорбцию и последующие реологические свойства шликеров. Для этого был использован метод электронной спектроскопии поверхности глин с помощью спектрометра ESCALAB MK II [114, 115].

Порошок глины помещали на углеродистую электропроводящую двустороннюю клейкую ленту и вводили в аналитическую камеру. Калибровку фотоэлектронных спектров проводили по $C1s$ пику с энергией связи ($E_{св}$) 285 эВ. Из расчетов атомных концентраций исключен углерод, поскольку он присутствует в составе примесей, адсорбированных из атмосферы на поверхности образцов.

Обзорные РФЭС-спектры поверхности образцов глины «Веско-Прима», Нижне-Увельской и Ярской приведены на рисунках 3.8-3.10. Для определения состояния атомов, находящихся на поверхности частиц глины «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская были сняты уточненные спектры основных атомов, которые приведены на рисунке 3.11.

Из обзорных спектров глин «Веско-Прима» (рисунок 3.8) и Нижне-Увельской (рисунок 3.9) следует, что линия $Si2p$ 102,4 эВ и 102,1 эВ сдвинута в сторону низких энергий связи относительно положения в оксиде кремния и отвечает состоянию кремния в силикатах. Энергия связи $Si2p$ 103,2 эВ соответствует состоянию кремния в его оксиде у Ярской глины.

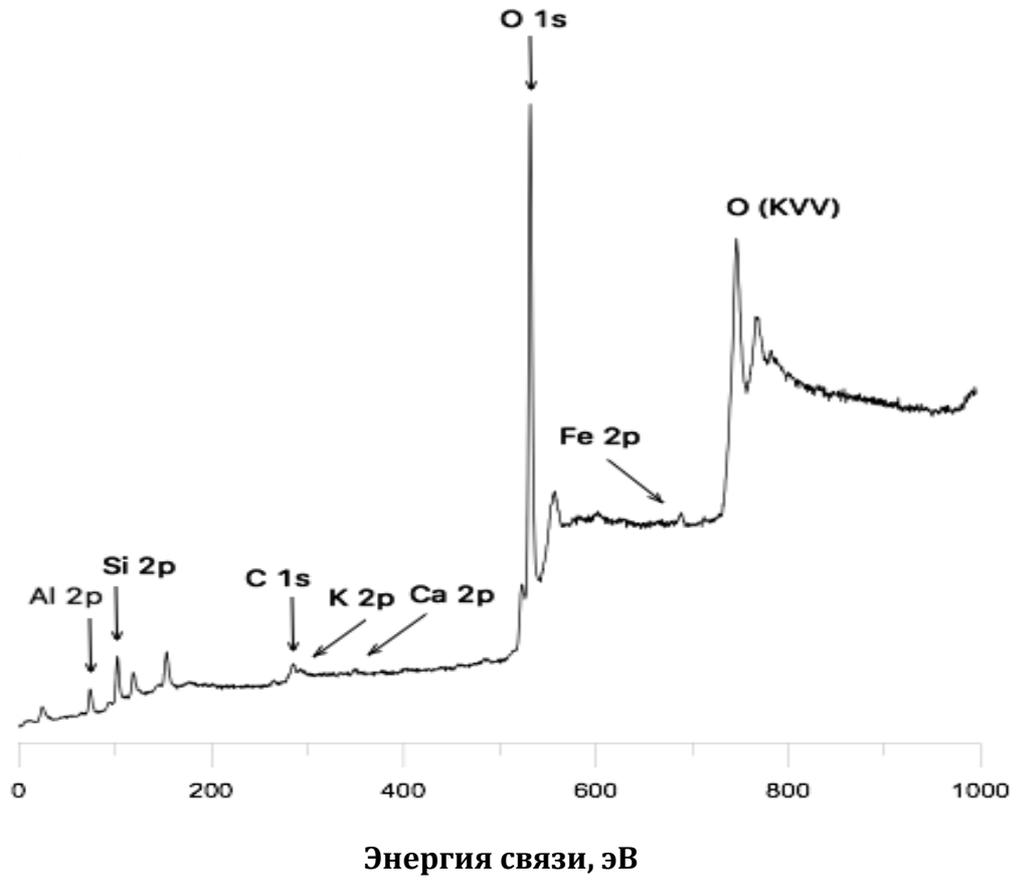


Рисунок 3.8 – Обзорный РФЭС-спектр глины «Веско-Прима»

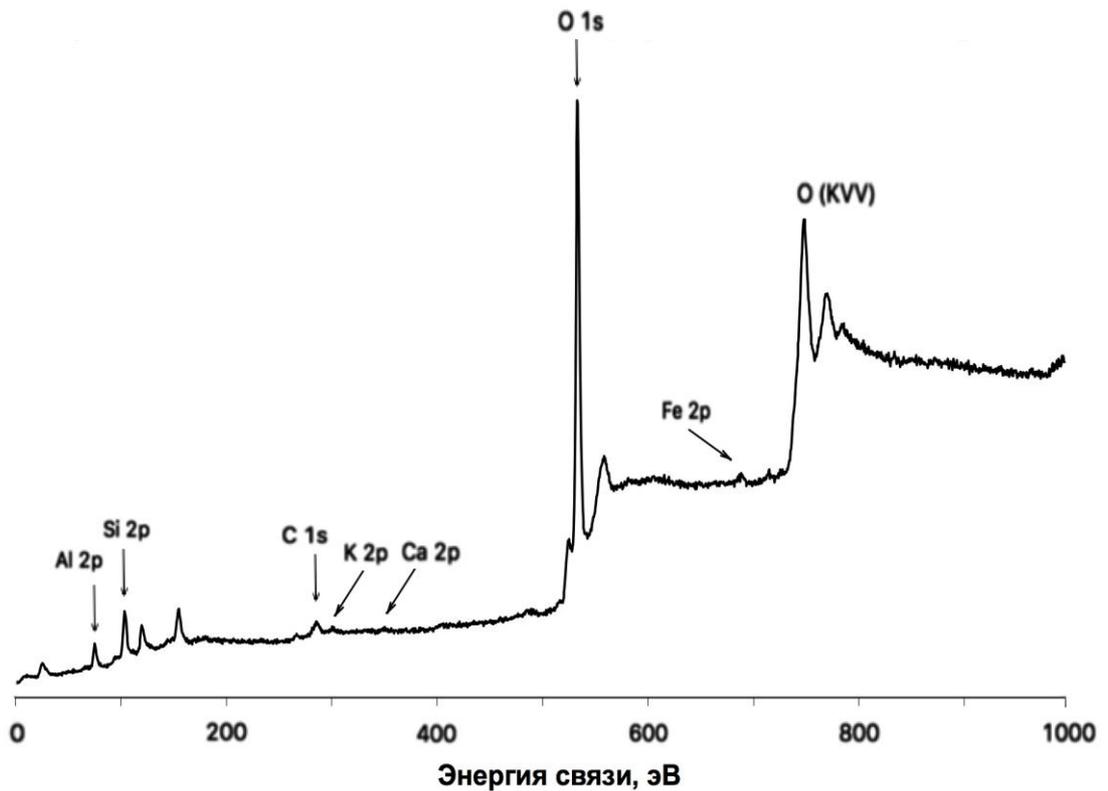


Рисунок 3.9 – Обзорный РФЭС-спектр Нижне-Увельской глины

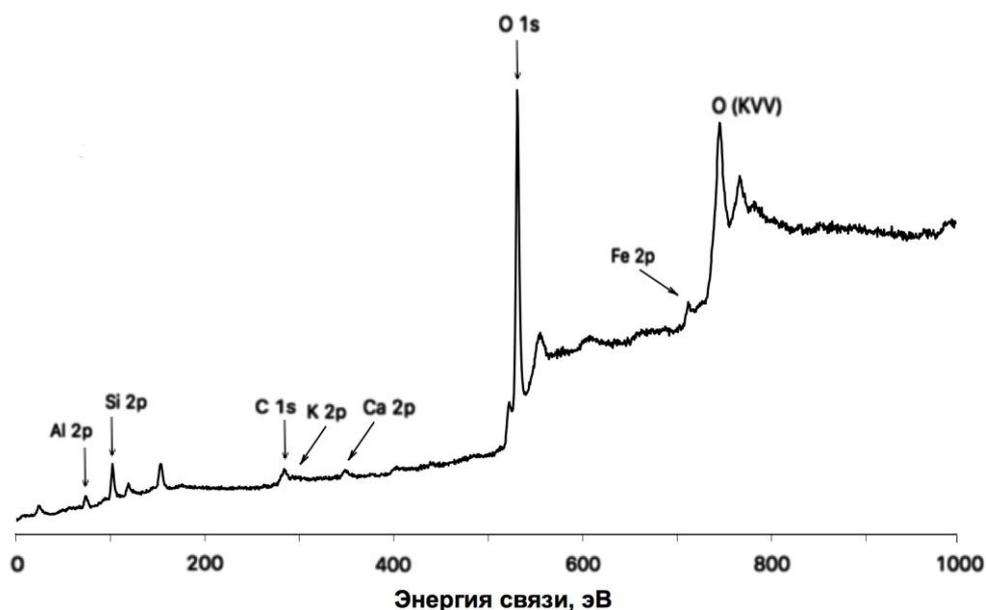


Рисунок 3.10 – Обзорный РФЭС-спектр Ярской глины

Алюминий присутствует на поверхности частиц и находится в связанном состоянии в составе гидрослюда, об этом свидетельствует энергия связи равная $E_{\text{св}}(\text{Al}2\text{p})=74$ эВ и $73,9$ эВ, соответственно для глин «Веско-Прима» и Нижне-Увельская. По данным NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database небольшое содержание $\text{Al}=9,55$ ат. % и линия с $E_{\text{св}}(\text{Al}2\text{p})=73,5$ эВ характеризуют присутствие алюминия на поверхности частиц примесей гидрослюда в Ярской глине.

Кислород присутствует в структуре силикатов с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{O}1\text{s})=531,5$ эВ (глины «Веско-Прима», Ярская) и $531,2$ эВ (Нижне-Увельская глина), причем уширение линий спектра свидетельствует, что часть кислорода может находиться в структуре органических соединений. Для Ярской глины характерны спектры $\text{Ca}2\text{p}$ и $\text{Fe}2\text{p}$, которые представлены на рисунке 3.12. Наличие двух пиков в спектре кальция: первый с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{Ca}2\text{p}_{3/2})=347$ эВ и второй через $3,5$ эВ $E_{\text{св}}(\text{Ca}2\text{p}_{1/2})=350,5$ эВ; свидетельствуют о нахождении кальция в структуре кальцита (CaCO_3) на поверхности частиц Ярской глины монтмориллонового состава. Атомы железа по валентному состоянию находятся в структуре Fe_2O_3 , что подтверждает присутствие пика с $E_{\text{св}}(\text{Fe}2\text{p}_{3/2})=711$ эВ и через $13,6$ эВ пика $E_{\text{св}}(\text{Fe}2\text{p}_{1/2})=724,6$ эВ. Данные, полученные методом РФЭС согласуются с результатами РФА.

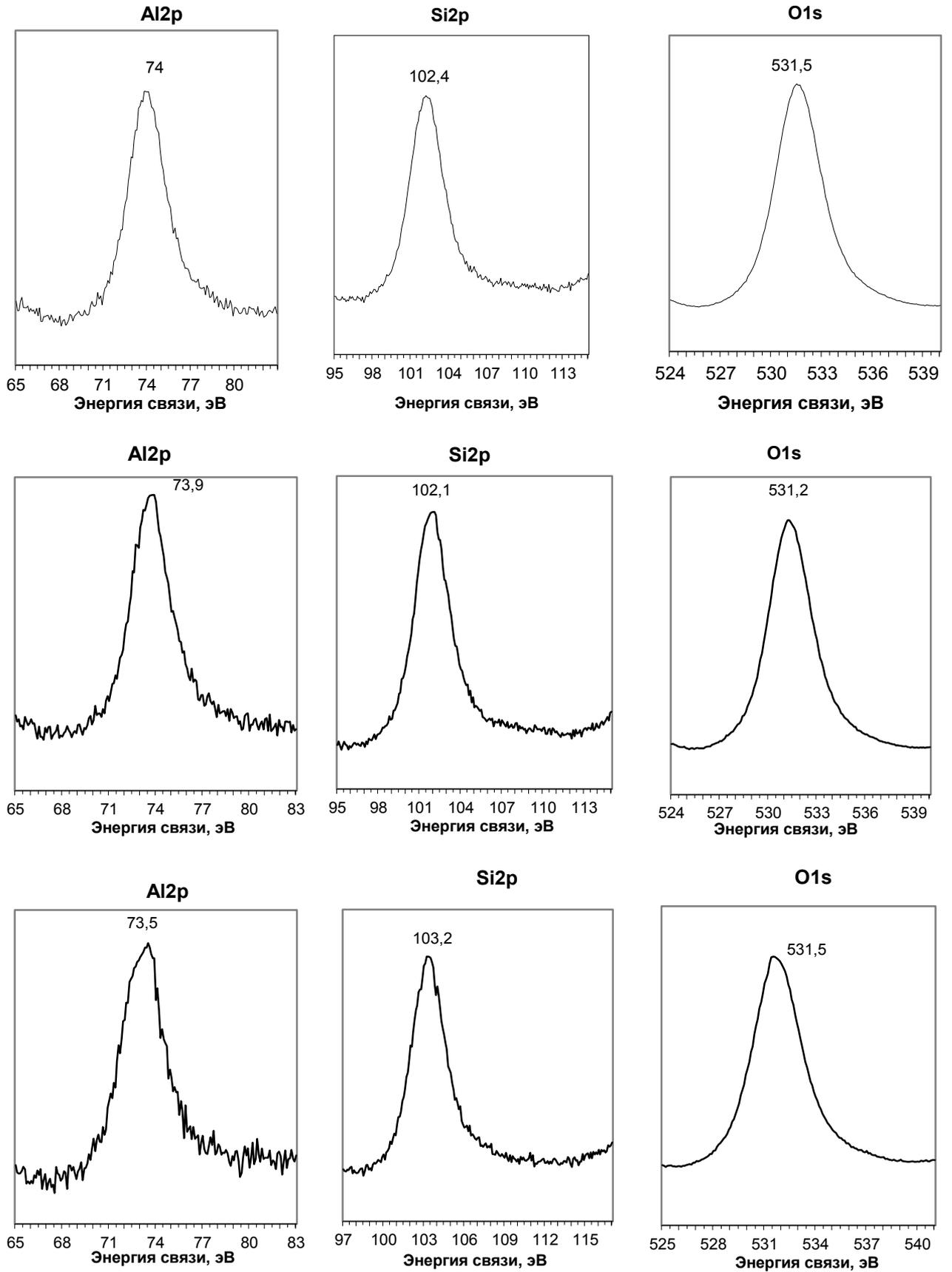


Рисунок 3.11 – РФЭС-спектры O1s, Al2p, Si2p на поверхности частиц глины:
 (а) – каолинито-гидрослюдистая; (б) – каолинито-монтмориллонитовая;
 (в) – монтмориллонитовая

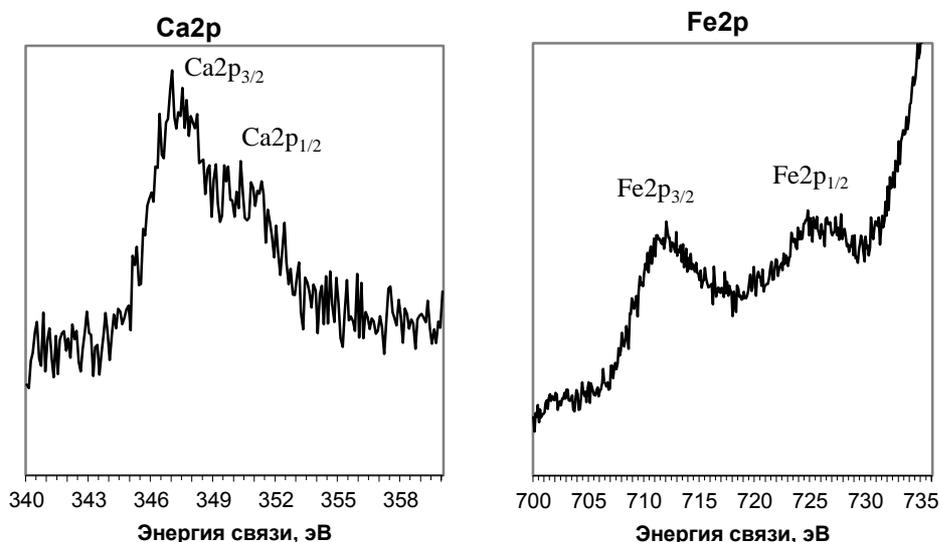


Рисунок 3.12 – РФЭС-спектры Ca2p, Fe2p на поверхности частиц Ярославской глины

Анализ поверхности частиц в слое толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ показывает присутствие атомов Si, Al, O, Fe, Ca, Na, K. Относительные концентрации атомов на поверхности частиц глины приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Содержание атомов на поверхности частиц глин

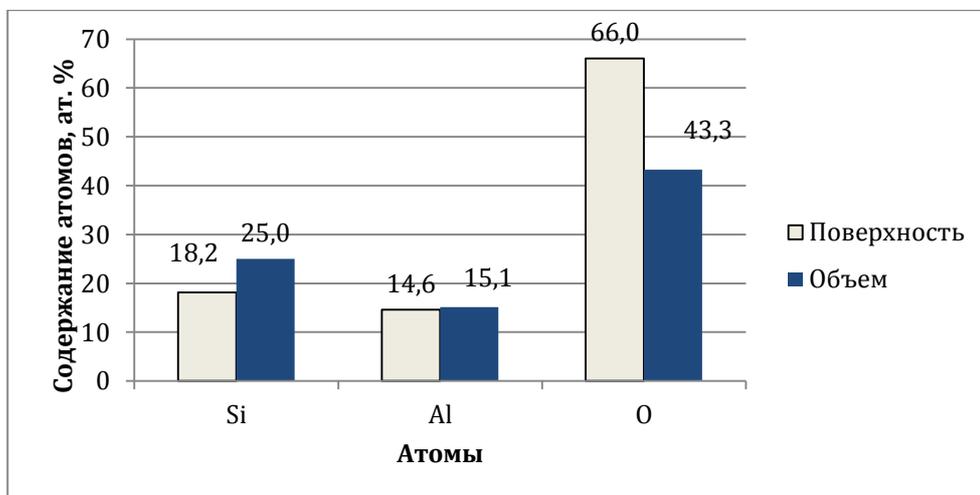
| Атомы | Содержание в глине, ат. % | | |
|-------|---------------------------|-----------------|--------|
| | «Веско-Прима» | Нижне-Увельская | Ярская |
| Si | 18,2 | 18,3 | 22,0 |
| Al | 14,6 | 17,1 | 9,6 |
| O | 66,0 | 63,4 | 65,7 |
| Ca | 0,51 | 0,34 | 1,0 |
| Fe | 0,11 | 0,39 | 1,4 |
| Na | 0,16 | 0,46 | 0,09 |
| K | 0,46 | 0,09 | 0,21 |

На рисунках 3.13 и 3.14 приведены сравнительные данные по распределению атомов на поверхности и в объеме, из которых следует, что на поверхности глинистых частиц в основном преобладают атомы кислорода. Последние обладают наибольшей энергией связи и для рассматриваемых глин она составляет 531,2-531,5 эВ (рисунок 3.13). Содержание атомов кислорода в объеме заметно меньше для всех глин и находится в интервале от 43,3 для каолинито-гидролюдистой и до 45,0 ат. % для каолинито-монтмориллонитовой глин.

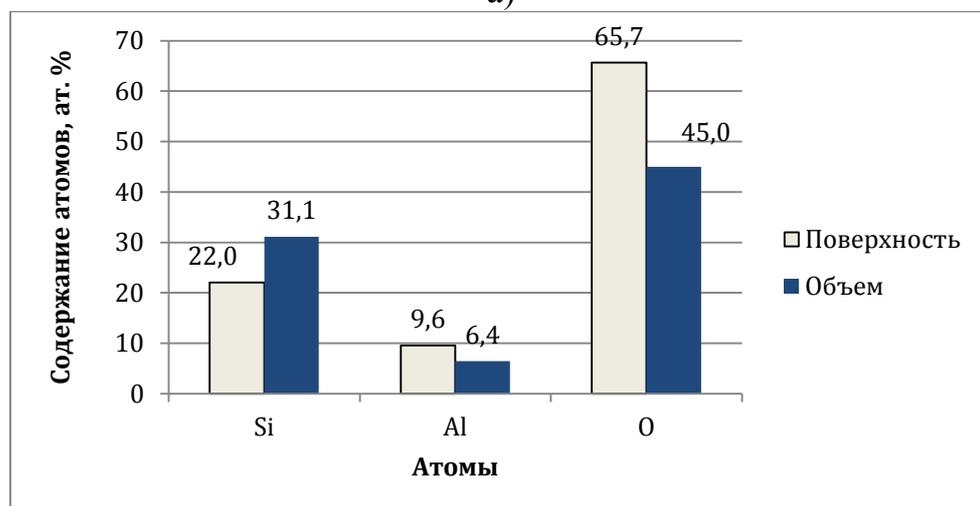
Концентрация атомов кремния на поверхности глинистых частиц находится в интервале от 18,2 до 18,3 ат. % для глин «Веско-Прима» и Нижне-Увельская, соответственно, до 22,0 ат. % – у Ярской. Содержание атомов кремния в объеме во всех случаях превышает поверхностную на величину от 7 до 11 ат. % (рисунок 3.13). Энергия связи атома кремния для исследованных глин примерно одинакова и составляет 103,1-103,4 эВ. Примесные атомы Ca, Fe, Na, K в основном сосредоточены в объеме частиц, а на поверхности их концентрация не превышает 1,5 ат. %. Катионы примеси, по Гриму [5], активно участвуют в ионно-обменных реакциях и могут удаляться с поверхности, вследствие чего их концентрация резко снижается. Так, для глины «Веско-Прима» содержание атомов K на поверхности и в объеме равно 0,46 и 1,6 ат. %, соответственно [116].

Наличие у глинистых минералов катионов, способных к обмену, объясняется различными факторами. Так, обменными являются адсорбированные катионы, уравнивающие нескомпенсированные заряды, возникающие вследствие нарушения связей по краям и ребрам в местах излома частиц. У глинистых минералов такое нарушение связей возможно на вертикальных плоскостях, параллельных оси С. Нарушение (разрыв) связей является основным фактором обменной способности каолиновых глинистых минералов и только в незначительной степени обуславливает обменную способность минералов группы монтмориллонита, что вызывает изменение концентрации атомов на поверхности и объеме глинистых частиц.

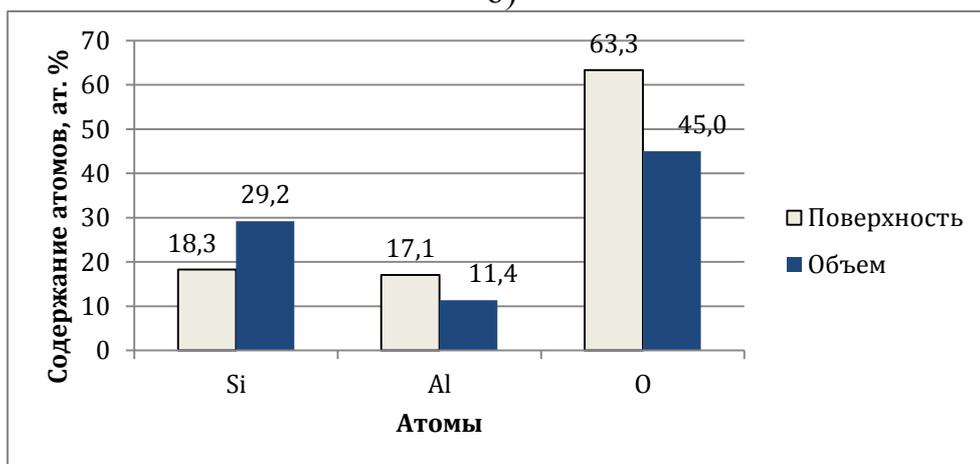
В глинистых массах невысокой влажности обменные катионы удерживаются на поверхности частиц или же располагаются между пакетами в структуре минералов. В суспензиях обменные катионы ионизированы и окружены водой, отделяющей их от этой поверхности. Поэтому скорость катионного обмена зависит от природы глинистого минерала. У каолинита, где реакция идет в основном по границам пакета, обмен протекает почти мгновенно. Медленно идет процесс у монтмориллонита, где для обмена необходимо проникновение электролита между пакетами.



а)



б)



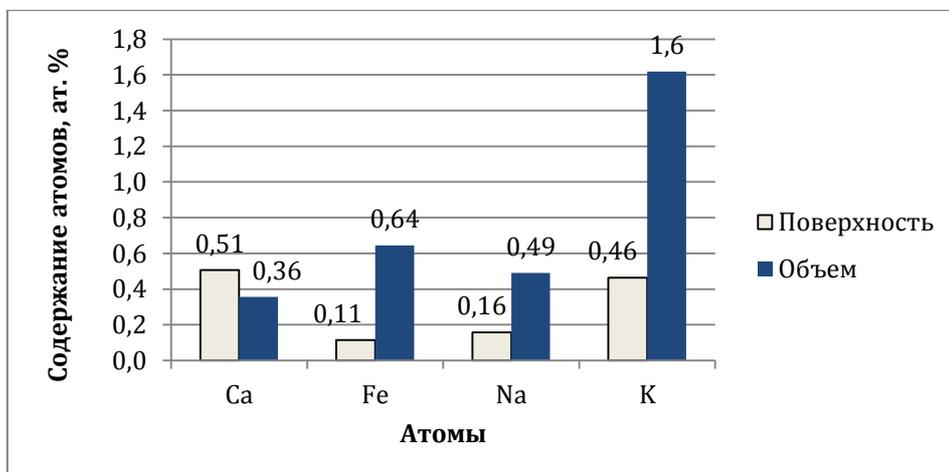
в)

Рисунок 3.13 – Атомные концентрации элементов Si, Al и O на поверхности и в объеме глин:
 а) каолинито-гидрослюдистой; б) монтмориллонитовой;
 в) каолинито-монтмориллонитовой

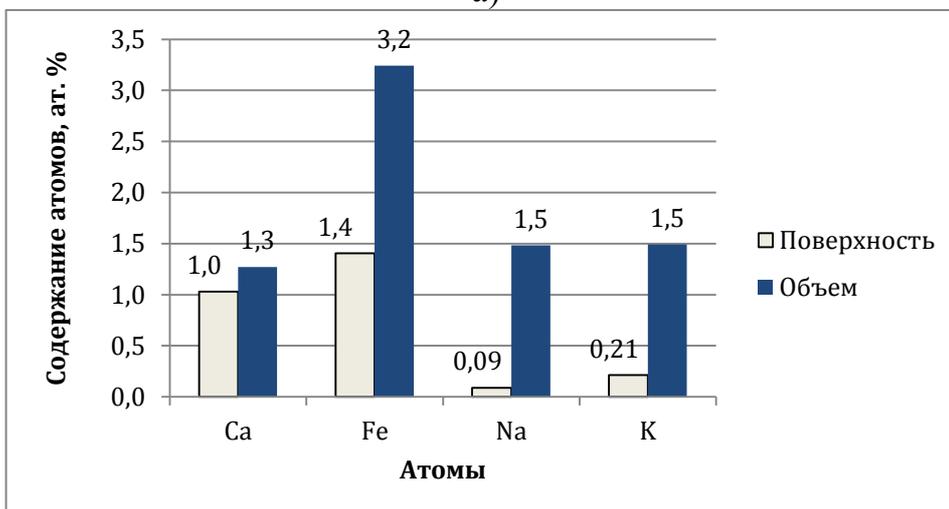
Группа исследователей М. Лонгшанбон, А. Джонсон и Ф. Нортон [36] объясняют механизм адсорбции катионов из дисперсионной среды наличием и особым расположением на поверхности катионов Si^{4+} . Высокий заряд и небольшой объем катиона Si^{4+} способствует созданию сильного магнитного поля; в результате чего анионы из раствора адсорбируются в дефектах кристаллов. Отрицательно зарядившиеся при этом участки поверхности избирательно притягивают катионы, способные к обмену. Особенно легко адсорбируются поверхностью глиняных частиц гидроксильные ионы, обладающие большим магнитным моментом [32, 33].

Распределение основных элементов O, Si, Al в объеме и на поверхности каждой глины приведено на рисунке 3.13; атомные концентрации Ca, Fe, Na и K – рисунке 3.14. Как видно из рисунка 3.14 больше всего на поверхности глинистых частиц находится атомов кислорода: 66,0 у каолинито-гидрослюдистой «Веско-Прима»; 65,7 – монтмориллонитовой Ярской и 63,4 ат. % – каолинито-монтмориллонитовой Нижне-Увельской глины, который обеспечивает поверхностную активность частиц. Кислород в структуре глинистых минералов одной валентностью связан с катионом Si^{4+} , Fe^{3+} или Al^{3+} , а другая остается свободной, способствуя образованию активного центра. Наличие активных центров способствует адсорбции гидроксильных и водородных ионов, вызывая дальнейшее увеличение скорости обмена катионов [5, 13].

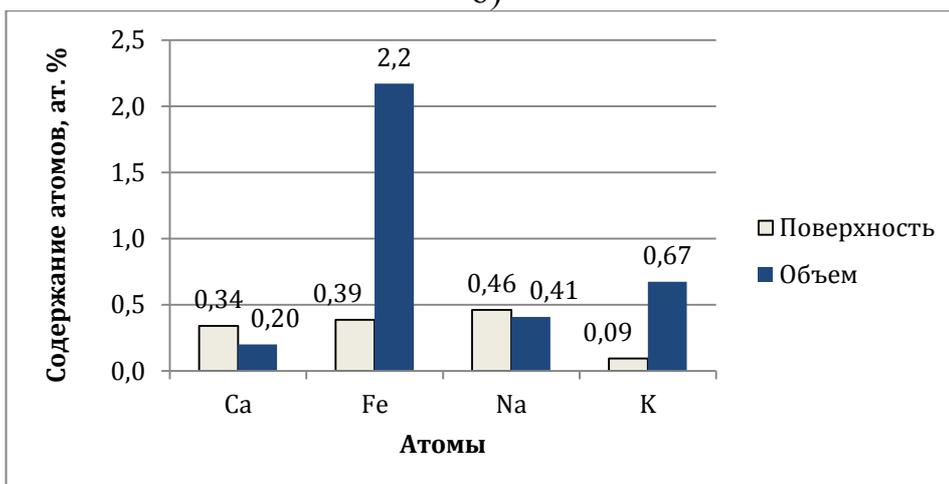
Концентрация атомов кремния в поверхностном слое у глин каолинито-гидрослюдистой и каолинито-монтмориллонитовой составляет 18,5 и 18,3 ат. %, соответственно, у монтмориллонитовой 22,0 ат. % (рисунок 3.13). Для исследованных глин концентрация атомов кремния в объеме больше, чем в поверхностном слое частицы. В поверхностном слое, вследствие большей дефектности и наличия сорбированных примесей, концентрация атомов кремния меньше, чем в объеме. По Гриму в каолинито-содержащих глинах обменные катионы размещены по краям пакета, в то время как в монтмориллонитовых примерно 80 % располагаются по поверхности базальной плоскости [5].



а)



б)



в)

Рисунок 3.14 – Атомные концентрации элементов Ca, Fe, Na и K на поверхности и в объеме глин:
 а) каолинито-гидрослюдистой; б) монтмориллонитовой;
 в) каолинито-монтмориллонитовой

К числу катионов способных к обмену относится ион кальция, содержание которого в поверхностном слое монтмориллонитовой глины составляет 1,0 ат. % (рисунок 3.14б), в то время как в двух других меньше в 2 раза (рисунок 3.14а и 3.14в). Глинистые минералы в водном растворе обладают свойствами сорбировать некоторые катионы и анионы и превращать их в обменные. Катион Ca^{2+} притягивается к поверхности отрицательно заряженной глинистой частицы сильнее и степень его гидратации меньше, чем Na^+ . Поскольку Na^+ гидратирован в диффузном слое сильнее, чем Ca^{2+} , при малых концентрациях электролита глинистые частицы диспергируются, но разжижения не происходит. С увеличением концентрации электролита ионный обмен должен происходить в слоях, расположенных близко к поверхности частицы, но в результате высокого содержания Ca^{2+} , обменная реакция протекает сложно. Такой обмен также затруднен, так как энергия поглощения катиона Ca^{2+} глинистой частицей значительно выше, чем Na^+ . Этот процесс наряду с другими особенностями структуры минерала монтмориллонита объясняет плохую способность к разжижению Ярской глины. Поэтому в наибольшей степени на адсорбцию и текучесть монтмориллонитовой глинистой суспензии, при введении в нее ПАВ, оказывает концентрация иона Ca^{2+} в поверхностном слое глинистой частицы.

Содержание примесных трехвалентных катионов Fe^{3+} , сосредоточено у всех трех глин в объеме частиц, и в основном они влияют на процессы, происходящие при обжиге. В глине монтмориллонитового состава содержание в объеме катионов Fe^{3+} составляет 3,2 ат. %. Муллит в данной глине не образуется, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует в интервале 950–1100 °С;

Содержание иона калия в объеме глинистой частицы больше, чем на ее поверхности у всех трех исследованных глин (рисунок 3.14). Размер иона калия соизмерим с диаметром пустоты в базальном кислородном слое и легко может поместиться в одну из таких пустот. По этой причине ион калия с большим трудом замещается другими ионами [13, 40].

3.4. Влияние состава поверхности на адсорбцию и реологические свойства глин

При смешении глины с водой происходят сложные физико-химические процессы, связанные с образованием электрического заряда на глинистых частицах, с распадом слагающих глины минералов и образованием новых фаз. Исследование глинистых минералов (глины «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская) показывает, что они имеют много общего в строении. Структурные различия между минералами глин заключаются:

- в строении кремне-глиноземистых пакетов из различного количества кремнезема и глинозема;

- в характере межпакетного заполнения, взаимном расположении пакетов и межпакетных расстояний.

Состав поверхности глинистой частицы существенно отличается от внутреннего, не только тем, что поверхность имеет поверхностную энергию, но и тем, что ненасыщенные (разорванные) связи компенсируются иначе, чем внутри кристаллической решетки. Состав поверхности и структура глины влияют на способность глин к катионному обмену и его оценивают емкостью в мг-экв катионов, в 100 г сухой глины [10]. Результаты определений приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Емкость катионного обмена глин

| Глины | Минеральный состав | Структура | Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г сухой глины |
|-----------------|-------------------------------|------------------------|---|
| «Веско-Прима» | Каолинито-гидрослюдистая | Двух-трехслойный пакет | 32,3 |
| Нижне-Увельская | Каолинито-монтморилло-нитовая | Двух-трехслойный пакет | 43,1 |
| Ярская | Монтморилло-нитовая | Трехслойный пакет | 79,3 |

Как следует из таблицы 3.3, с увеличением концентрации монтмориллонита в глинах возрастает емкость катионного обмена, что объясняется значительным содержанием гидроксильных групп на плоскостях спайности данного минерала.

По [10] на глинистую частицу в водной среде действуют два основных типа поверхностных сил: притяжения, действующих на расстоянии $\sim 20 \text{ \AA}$, и сил отталкивания, которые действуют на расстоянии $\sim 200 \text{ \AA}$ от поверхности.

Введение ПАВ в состав глинистых шликеров сопровождается обменными реакциями между молекулами электролита и ионами, находящимися на поверхности глинистых частиц. При таком процессе часть ионов твердой фазы переходит в жидкость, а ионы жидкой фазы, адсорбируются твердой поверхностью частиц [13].

Изучение адсорбции ПАВ на поверхности исследуемых глин проводили с использованием органического соединения полиметиленафталинсульфоната натрия (марка «Литопласт 1М»). Данный полимер хорошо растворим в воде, в результате его диссоциации образуется катион Na^+ и органическая часть с сульфонатной группой (RSO_2O^-).

Влияние содержания «Литопласт 1М» на величину адсорбции глинами приведено на рисунке 3.15, из которого следует, что с ростом концентрации «Литопласт 1М» его количество на поверхности частиц возрастает. Максимальной адсорбционной способностью обладает монтмориллонитовая глина, состоящая из трехслойного пакета.

Каолинито-гидрослюдистая и каолинито-монтмориллонитовая глины имеют примерно одинаковую адсорбционную способность и при концентрации «Литопласт 1М» равном 0,3 % наступает насыщение поверхности глин до содержания $\sim 0,6 - 0,7$ г на 100 г глины. Монтмориллонитовая глина адсорбирует в четыре раза больше «Литопласт 1М» (кривая 2, рисунок 3.15), чем остальные, соответственно 2,8 и 0,6 г на 100 г глины (кривые 1,3, рисунок 3.15).

В глинах каолинитового типа межплоскостное расстояние составляет $7,2 \text{ \AA}$ и оно остается постоянным, в то время как у монтмориллонитовых глин межплоскостное расстояние может увеличиваться до 15 \AA , образуя межплоскостные слои, в которые и диффундирует ПАВ. Трехслойная структура способна значительно поглощать адсорбированные катионы.

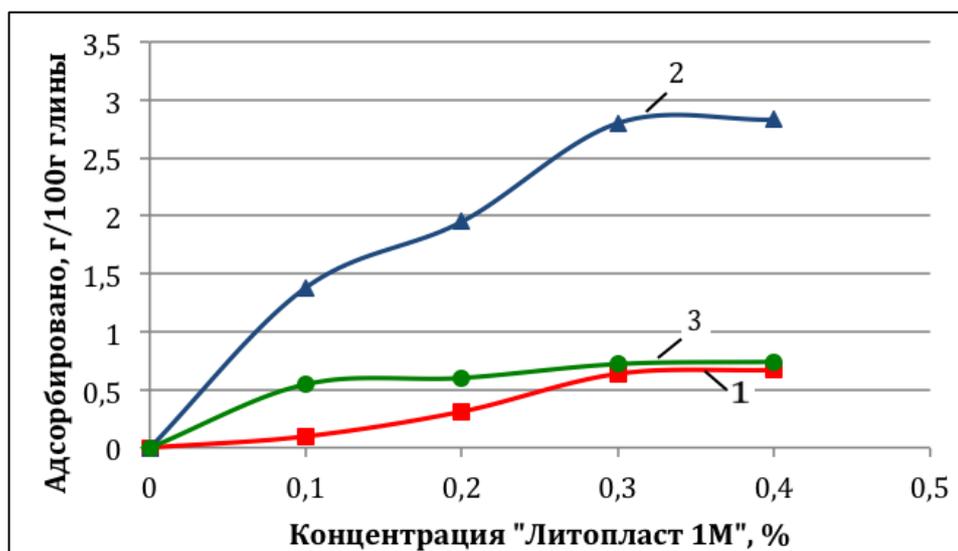


Рисунок 3.15 – Влияние концентрации «Литопласт 1М» на его адсорбцию суспензий глин:
 1 – каолинито-гидрослюдистой; 2 – монтмориллонитовой;
 3 – каолинито-монтмориллонитовой

На рисунке 3.16 приведена зависимость текучести суспензий от концентрации «Литопласт 1М». Как видно из кривых 1-3 наилучшим образом разжижается каолинито-гидрослюдистая глина (кривая 1) с минимальным временем истечения 10,5 с при концентрации 0,3 % «Литопласт 1М». Для двух других глин концентрация 0,3 % «Литопласт 1М» способствует разжижению до минимального времени истечения соответственно 12,1 и 14,0 с для монтмориллонитовой и каолинито-монтмориллонитовой суспензии (кривые 2 и 3). Не смотря на различный минеральный состав глин, разжижитель «Литопласт 1М» в количестве 0,3 % хорошо адсорбируется на поверхности частиц глинистой фазы суспензий [117-120].

Механизм действия «Литопласт 1М» заключается в замещении обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ и гидроксильных группировок на поверхности глинистой частицы на катион Na^+ и удалении сольватной оболочки с поверхности частицы. Известно, что каждый катион в водной среде сольватирован и, присоединяясь к поверхности глинистой частицы, вносит свою долю сольватной воды в общую сольватную оболочку на поверхности частицы [36]. Поэтому относительное содержание воды в суспензии возрастает, а время истечения уменьшается (рисунок 3.16).

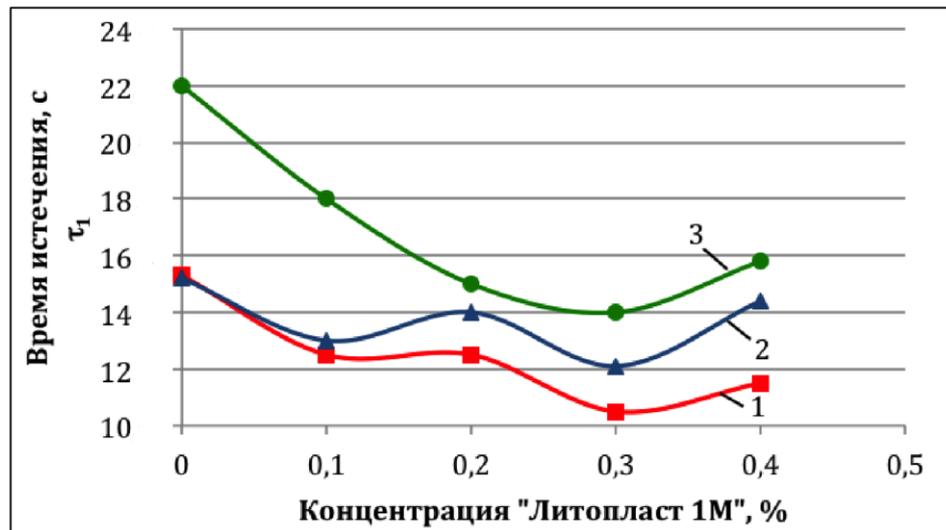


Рисунок 3.16 – Влияние концентрации «Литопласт 1М» на текучесть суспензий:

1 – каолинито-гидрослюдистая суспензия; 2 – монтмориллонитовая суспензия; 3 – каолинито-монтмориллонитовая суспензия

Распределение основных элементов структуры исследуемых глин в объеме и на поверхности каждой глины (рисунок 3.13) имеют близкие значения. Например, распределение атомов кислорода составляет, ат. %: у каолинито-гидрослюдистой 66,0; монтмориллонитовой 65,7 и у каолинито-монтмориллонитовой 63,4. Поэтому, оптимальная концентрация «Литопласт 1М» для всех глин примерно одинакова и составила 0,3 %.

По Гриму в каолинитсодержащих глинах обменные катионы размещены по краям пакета, в то время как в монтмориллонитовых примерно 80 % располагаются по поверхности базальной плоскости [5]. К числу катионов способных к обмену относится ион кальция, содержание которого в поверхностном слое монтмориллонитовой глины составляет 1,0 ат. % (рисунок 3.14), в то время как в двух других меньше в 2 раза. Поэтому адсорбция «Литопласт 1М» на поверхности монтмориллонитовой глины происходит в большем количестве, чем на каолинито-гидрослюдистых и каолинито-монтмориллонитовых глинах. Чем выше концентрация иона Ca^{2+} в поверхностном слое глинистой частицы, тем больше адсорбция «Литопласт 1М» (рисунок 3.15) [121].

Одно из важнейших свойств глин является пластичность, определенным образом зависящая также от обменных катионов, сорбированных глиной. Как из-

вестно [64], пластичность зависит от минерального состава и дисперсности глин и оценивается числом пластичности, определяемой по ГОСТ 21216-2014.

В соответствии с ГОСТ 9169-75, по числу пластичности исследуемые глины относятся к следующим группам (таблица 3.4)

Таблица 3.4 – Пластичность исследованных глин

| Вид сырья | Влажность предела пластичности, % | | Число пластичности | Группа | Минеральный состав |
|-----------------|-----------------------------------|--------|--------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Верхний | Нижний | | | |
| «Веско-Прима» | 34,0 | 15,8 | 18,2 | Средне-пластичная | Каолинито-гидрослюдистая |
| Нижне-Увельская | 28,6 | 12,6 | 16,0 | Средне-пластичная | Каолинито-монтморилло-нитовая |
| Ярская | 15,87 | 3,04 | 12,8 | Умеренно-пластичная | Монтморилло-нитовая |

Анализ гранулометрического состава (таблица 2.3) свидетельствует, что содержание глинистых частиц размером менее 0,001 мм глины «Веско-Прима» относится к высокодисперсным, в количестве указанных частиц 74,9 %, а глины Нижне-Увельская и Ярская, соответственно, к средне- (47,2 %) и низкодисперсным (26,5 %). Дисперсный состав исследуемых глин в большой степени влияет на пластичность глины, что подтверждается результатами определения пластичности (таблица 3.4). Чувствительность к сушке зависит от природы глины, ее минерального состава, дисперсности, пластичности, значения усадки в сушке, размера и доли пор и ряда других факторов, а также особенностей тепло- и массообмена, размера и формы заготовки. Наиболее сложно протекает процесс сушки глины монтмориллонитового состава. Исследуемые глины каолинито-гидрослюдистая и каолинито-монтмориллонитовая с коэффициентом чувствительности к сушке 0,78 и 0,82 относятся к малочувствительному, монтмориллонитовая (1,78) – среднечувствительному классу сырья (таблица 2.8).

Таблица 3.5 – Усадка и спекаемость глин

| Глина | Коэффициент чувствительности к сушке | Воздушная усадка, % | Температура обжига, °С | Огневая усадка, % | Общая усадка, % | Водопоглощение, % | Открытая пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см ³ |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------------|--|
| Каолинито-гидрослюдистая | 0,78 | 5,7 | 900 | 0,56 | 6,0 | 15,8 | 26,8 | 1,70 |
| | | | 950 | 1,48 | 6,9 | 12,2 | 22,5 | 1,84 |
| | | | 1000 | 3,78 | 9,7 | 8,7 | 17,1 | 1,96 |
| | | | 1050 | 5,70 | 11,3 | 2,4 | 5,1 | 2,10 |
| | | | 1100 | 7,77 | 12,8 | 0,8 | 1,9 | 2,30 |
| Каолинито-монтморилло-нитовая | 0,82 | 6,3 | 900 | 0,67 | 6,9 | 15,3 | 27,7 | 1,82 |
| | | | 950 | 0,78 | 7,2 | 14,6 | 27,0 | 1,85 |
| | | | 1000 | 0,85 | 7,1 | 14,6 | 27,0 | 1,85 |
| | | | 1050 | 1,92 | 8,0 | 12,9 | 24,4 | 1,89 |
| | | | 1100 | 3,07 | 9,4 | 10,9 | 21,6 | 1,98 |
| Монтморилло-нитовая | 1,78 | 8,6 | 900 | 0,38 | 7,8 | 15,1 | 28,5 | 1,89 |
| | | | 950 | 0,22 | 7,9 | 15,0 | 28,3 | 1,89 |
| | | | 1000 | 0,40 | 8,7 | 15,1 | 28,2 | 1,89 |
| | | | 1050 | 0,57 | 9,6 | 14,9 | 28,5 | 1,90 |
| | | | 1100 | 1,35 | 9,5 | 12,9 | 25,3 | 1,97 |

Влияние дисперсного состава реализуется при спекании исследуемых глин при различных температурах (таблица 3.5). Например, изменение водопоглощения глин от температуры обжига приведено на рисунке 3.17.

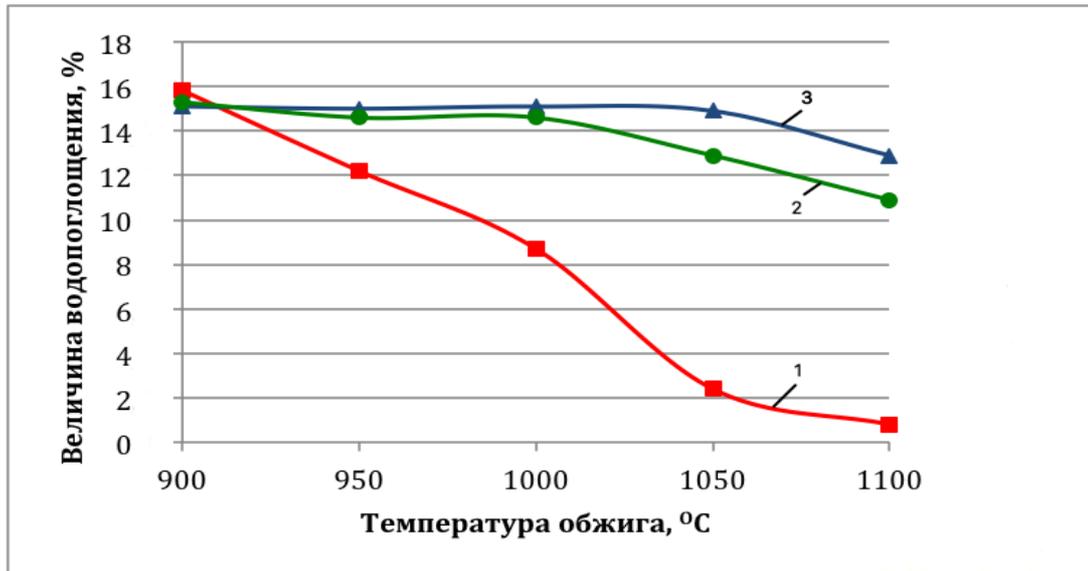


Рисунок 3.17 – Изменение величины водопоглощения глинистых образцов от температуры обжига:

- 1 – каолинито-гидрослюдистой; 2 – каолинито-монтмориллонитовой;
3 – монтмориллонитовой

Каолинито-гидрослюдистая глина интенсивно спекается в интервале температур от 900 до 1100 °C, обусловленное прежде всего высокой дисперсностью глины (рисунок 3.17, кривая 1). Водопоглощение глины при температуре 1100 °C составляет 0,8 %. Монтмориллонитовая глина начинает спекаться при температуре 1050 °C и при температуре обжига 1100 °C величина водопоглощения составляет 12,9 % (рисунок 3.17, кривая 3).

Процессы спекания исследуемых глин сопровождаются усадкой, значения которой для каждой из глин приведены в таблице 3.5. При максимальной температуре обжига равной 1100 °C усадка составила, %: монтмориллонитовая глина – 1,35; каолинито-монтмориллонитовая – 3,07; каолинито-гидрослюдистая – 7,77.

3.5. Реологические свойства глинистых суспензий

Известно, что процесс уменьшения вязкости глинистых суспензий электролитами, главным образом, зависит от минерального состава глин [122, 123]. Кривые определения вязкости суспензий глин: каолинито-гидрослюдистой («Веско-Прима»), монтмориллонитовой (Ярской) и каолинито-монтмориллонитовой (Нижне-Увельской) в зависимости от концентрации электролитов приведены на рисунке 3.18. Вязкость суспензий «Веско-Прима» и Нижне-Увельской глин регулировали жидким стеклом (плотность $1,43 \text{ г/см}^3$) и содой при соотношении по сухому веществу 2:1. Данное соотношение электролитов было принято исходя из опыта работы ОАО «Керамика», г. Глазов. Вязкость суспензии Ярской глины регулировали только жидким стеклом. Абсолютная влажность суспензий глин «Веско-Прима», Нижне-Увельской и Ярской составляла, соответственно, 117,5, 117,5 и 75,4% (абсолютных), при этом емкость катионного поглощения глин составила 32,3 («Веско-Прима»), 43,1 (Нижне-Увельская) и 79,3 мг-экв/100 г глины (Ярская) (таблица 3.3).

Результаты определений реологических свойств суспензий приведены на рисунках 3.19-3.22, при этом скорость деформации повышали от $5,4 \text{ с}^{-1}$ до максимума (сплошные линии – разрушение структуры) и последующем снижении скорости деформации от $145,8 \text{ с}^{-1}$ до минимума (пунктирные линии – восстановление структуры). Прочность структурных связей оценивали условным $P_{к1}$, динамическим $P_{к2}$ и максимальным P_m пределами текучести, а также значениями вязкости неразрушенной структуры $\eta_{Pк1}$ и наименьшей пластической вязкости η_m^* [122].

При введении в каолинито-гидрослюдистую глину «Веско-Прима» электролитов до 30,0 мг-экв на 100 г глины (близкой к емкости поглощения) наблюдается уменьшение вязкости суспензии с $\lg \eta$ с 4,83 до 3,41. Дальнейшее увеличение концентрации электролитов (выше емкости поглощения) приводит к возрастанию вязкости и при концентрации 43,5 мг-экв/100 г глины $\lg \eta$ составляет 4,48.

При введении электролитов в монтмориллонитовую Ярскую глину (кривая 3) предельное снижение логарифма вязкости $\lg \eta$ с 3,61 до 3,38 достигается при

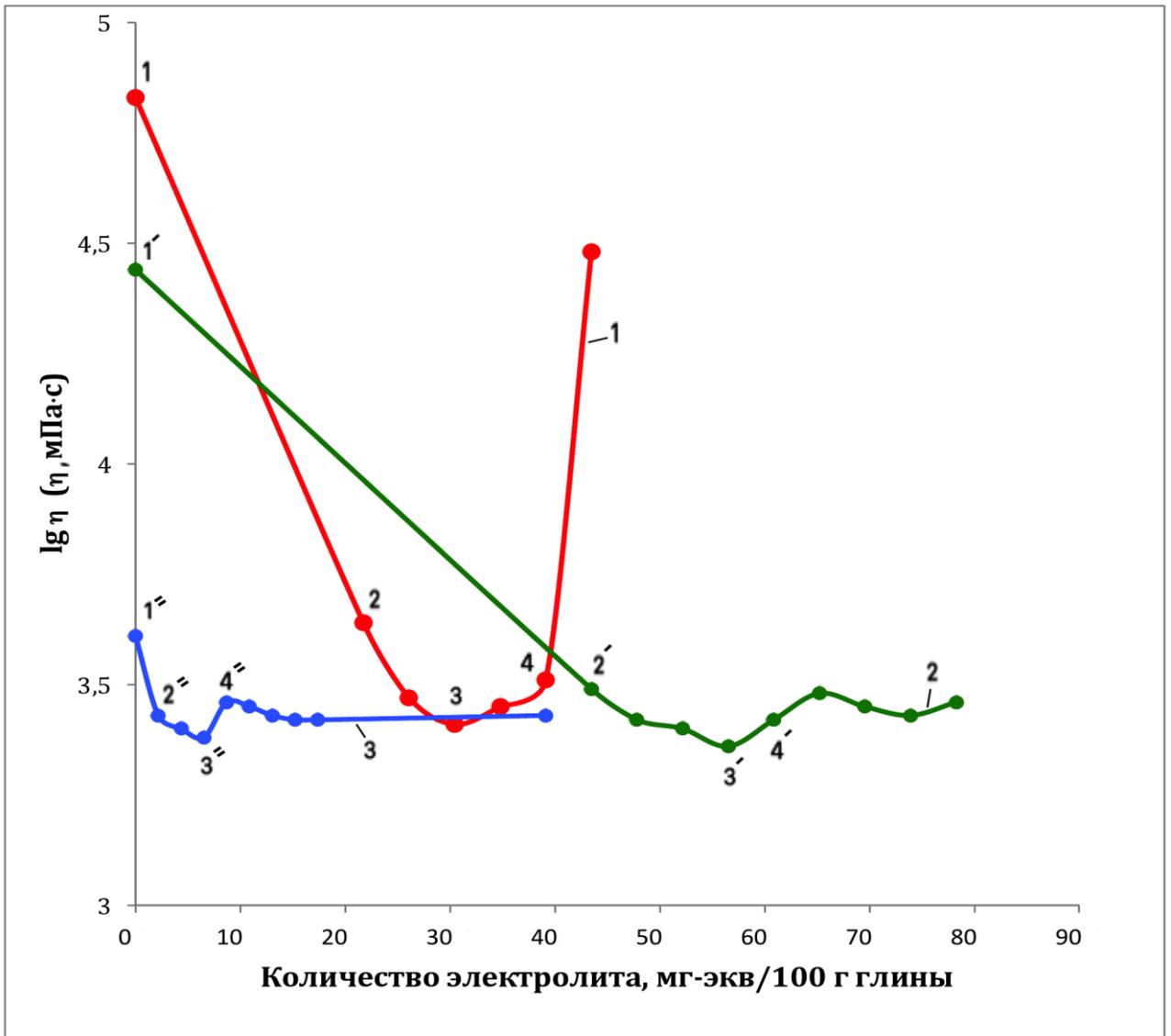


Рисунок 3.18 – Влияние количества электролита на изменение логарифма вязкости:

1 – каолинито-гидрослюдистая; 2 – каолинито-монтмориллонитовая;
3 – монтмориллонитовая

содержании электролита 6,5 мг-экв/100 г глины (в количестве значительно меньшем емкости поглощения глины). Последующее увеличение концентрации электролита приводит к резкому максимальному увеличению $lg \eta$ до 3,46 при 8,7 мг-экв/100 г глины. Таким образом, наличие монтмориллонита в глинистой суспензии способствует повышению вязкости при концентрациях электролита, существенно меньших емкости поглощения (рисунок 3.18).

Максимальное снижение логарифма вязкости $lg \eta$ с 4,44 до 3,36 для глинистой суспензии каолинито-монтмориллонитового состава достигается при концентрации электролита 56,5 мг-экв/100 г глины (немного большем емкости по-

глощения глины). Дальнейшее увеличение содержания электролита до 65,2 мг-экв/100 г глины приводит к возрастанию $lg\eta$ до 3,48.

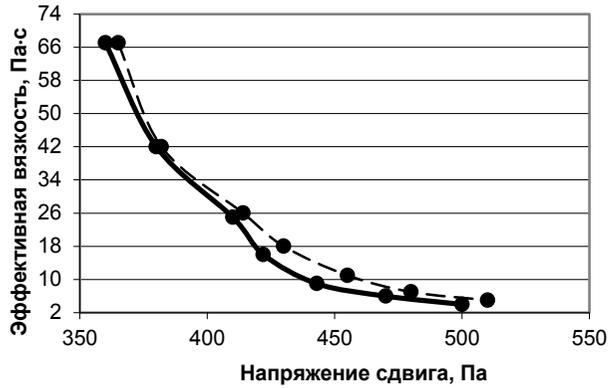
Оценку структурных связей в суспензии и обоснование оптимальной концентрации разжижающих электролитов проводили путем изучения реологических свойств суспензий глин на различных стадиях разжижения. С этой целью исследовали вязкость суспензий глин, не содержащих электролита (рисунок 3.18, точки на кривых 1, 1', 1'') и с постепенным его возрастанием (точки 2, 2', 2'' и 3, 3', 3'') до концентрации, приводящей к загустеванию (точки 4, 4', 4'').

На рисунке 3.19 представлены кривые зависимости скорости от напряжения сдвига (рисунок 3.19, кривые 2а, 2б, 2в) и кривые зависимости эффективной или структурной вязкости от напряжения сдвига (рисунок 3.19, кривые 1а, 1б, 1в) суспензий Веско-Прима, Нижнеувельской и Ярской глин соответственно, не содержащих электролитов.

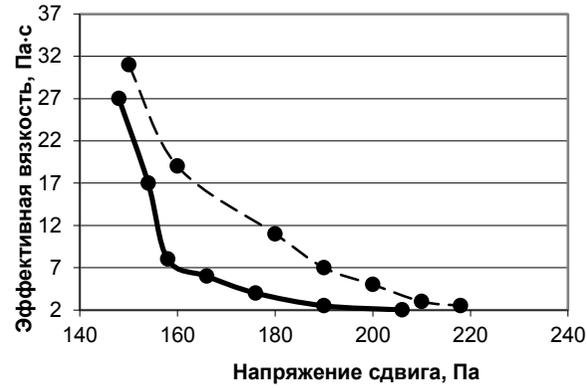
При этом кривые изменения скорости сдвига, характеризующие разрушение структуры, (рисунок 3.19, сплошные линии) располагаются над кривыми (рисунок 3.19, пунктирные линии) восстановления структуры, т.е. вязкость восстановленной структуры выше исходной, разрушенной. Такое явление называется *реопексным течением*. Реопексный характер восстановления структуры в суспензиях глин, не содержащих электролит, обусловлен сохранением исходных флоккул (агрегатов частиц) природных глин. Вследствие нарастания скорости сдвига, агрегаты глинистых частиц (флоккулы) разрушаются и количество контактов в единице объема суспензии возрастает, что приводит к увеличению межагрегатных связей, в результате чего вязкость восстановленной структуры выше исходной разрушенной.

В таблице 3.6 приведены характеристики из которых следует, что суспензии глин, не содержащие электролит, имеют высокие пределы текучести ($P_{к1}$, $P_{к2}$, $P_{м}$) и вязкости ($\eta_{Рк1}$, $\eta_{м}^*$). Наиболее высокие эти параметры у глины Веско-Прима. Так, величина $P_{к2}$ характеризующая сопротивление глинистой структуры разрушению при деформации достигает значения 435 Па.

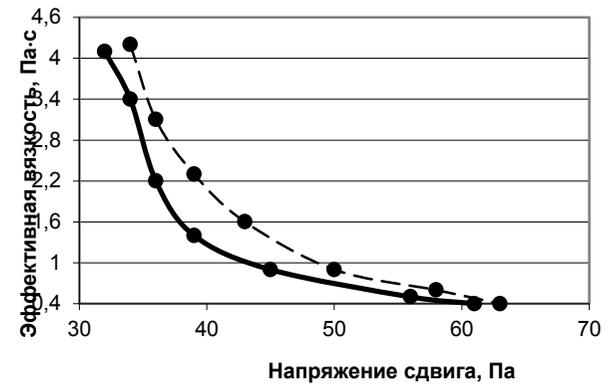
1а)



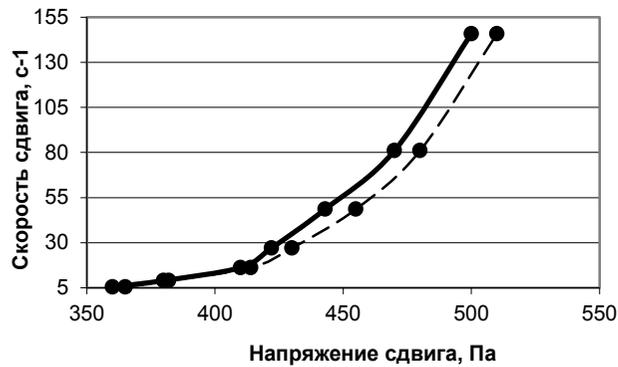
1б)



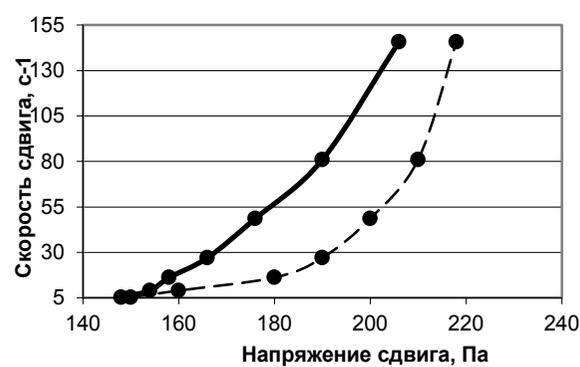
1в)



2а)



2б)



2в)

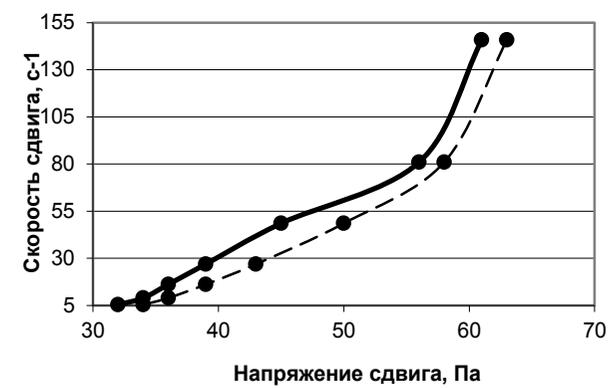


Рисунок 3.19 – Кривые изменения эффективной вязкости (1а, 1б, 1в) и скорости сдвига (2а, 2б, 2в) суспензий глин (без добавления электролита в точках 1, 1', 1''): а) «Веско-Прима»; б) Нижне-Увельская; в) Ярская;

- – разрушение структуры при непрерывном нарастании скорости сдвига;
- – восстановление структуры при непрерывном уменьшении скорости сдвига

Таблица 3.6 – Реологическая характеристика глинистых суспензий

| Глины | Абсолютная влажность, % | Точка | Количество электролита, мг-экв/ 100 г глины | Пределы прочности, Па | | | Вязкость, Па·с | | Характер течения по [122] |
|-----------------|-------------------------|-------|---|-----------------------|----------|-------|----------------|------------|---------------------------|
| | | | | P_{K1} | P_{K2} | P_M | η_{PK1} | η_m^* | |
| «Веско-Прима» | 117,5 | 1 | 0 | 361 | 435 | 500 | 66,9 | 4,46 | Реопексный |
| | | 2 | 21,7 | 23,5 | 35,5 | 40,3 | 4,38 | 0,33 | Реопексно-тиксотропный |
| | | 3 | 30,0 | 16,0 | 17,0 | 21,5 | 2,96 | 0,32 | Тиксотропно-дилатантный |
| | | 4 | 39,1 | 16,0 | 16,2 | 24,0 | 3,32 | 0,45 | Тиксотропно-дилатантный |
| Нижне-Увельская | 117,5 | 1' | 0 | 148 | 171 | 205,7 | 27,3 | 2,40 | Реопексный |
| | | 2' | 43,5 | 18,0 | 21,7 | 28,0 | 3,1 | 0,43 | Реопексно-тиксотропный |
| | | 3' | 56,5 | 12,5 | 12,8 | 17,8 | 2,3 | 0,36 | Тиксотропно-дилатантный |
| | | 4' | 60,9 | 14,2 | 14,4 | 19,8 | 2,6 | 0,37 | Тиксотропно-дилатантный |
| Ярская | 75,4 | 1'' | 0 | 32,5 | 49,5 | 61,0 | 4,1 | 0,79 | Реопексный |
| | | 2'' | 2,2 | 22,0 | 24,6 | 30,6 | 2,7 | 0,41 | Реопексно-тиксотропный |
| | | 3'' | 6,5 | 13,0 | 13,6 | 18,8 | 2,4 | 0,36 | Тиксотропно-дилатантный |
| | | 4'' | 8,7 | 17,0 | 17,4 | 23,6 | 2,9 | 0,43 | Тиксотропно-дилатантный |

Реопексный характер течения имеют все три исследуемые глины, но численные значения пределов текучести и вязкости у них различны. Заметно снижение вязкости η_{PK1} с 66,9 до 4,1 Па·с, соответственно у глины «Веско-Прима» и Ярской. По этой причине у каждой из исследуемых глин наблюдаются различия в минимальных величинах напряжения сдвига. Так у глин Ярской, Нижне-Увельской и «Веско-Прима» она соответствует 32,5, 148 и 361 Па (таблица 3.6).

Глина «Веско-Прима» и Нижне-Увельская при одинаковой абсолютной влажности 117,5 % и одинаковом реопексном характере течения, заметно различаются по реологическим характеристикам – первая имеет параметры P_{K1} , P_{K2} , P_M соответственно 361, 435, 500 и 148, 171, 205 Па, т.е. в 2 раза больше чем у Нижне-

Увельской. Такое различие объясняется тем, что глина «Веско-Прима» имеет более широкий интервал формовочной влажности и высокое число пластичности, обусловленное прежде всего дисперсностью этих глин, главным образом, содержанием глинистых частиц (< 1 мкм). Так, у глины «Веско-Прима» их содержание равно 74,9 %, в то время как у Нижне-Увельской – 47,2 %.

При введении в суспензии глин разжижающего электролита в количестве, соответствующем точкам 2, 2', 2'' (рисунок 3.18) в результате обмена поглощенных глинами катионов кальция и магния на катионы натрия электролита электрокинетический потенциал изменяется. Флоккулы глины частично распадаются на мелкие частицы и прочность структуры глинистых суспензий снижается, на что указывает уменьшение величин $P_{к1}$, $P_{к2}$, P_m , $\eta_{Pк1}$ и η_m^* у всех исследованных глин (таблица 3.6).

Сохранение реопексного характера восстановления структуры, очевидно, связано с тем, что введенное количество электролитов недостаточно для полной дефлокуляции суспензий. При больших скоростях сдвига наблюдается появление петли тиксотропии, т.е. вязкость восстановленной структуры становится меньше вязкости разрушенной структуры (рисунок 3.20, 1а, 1б, 1в).

Проявление тиксотропных свойств обусловлено явлением дефлокуляции, при котором прочные внутриагрегатные связи во флоккулах частично или полностью разрушаются при введении электролитов.

Образующиеся при дефлокуляции сольватированные анизометричные глинистые частицы образуют пространственную структурную сетку со множеством контактов определенной прочности. При увеличении скорости деформации до $145,8 \text{ с}^{-1}$ (рисунок 3.20, 2а, 2б, 2в) эта структура разрушается, а при ее уменьшении до 15, 12,5 и 25 с^{-1} для суспензий глин «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская структура не успевает восстановиться, поэтому вязкость восстановленной ниже вязкости разрушенной структуры.

Восстановление разрушенной структуры, как это видно из кривых (рисунок 3.20, 2а, 2б, 2в) происходит, в основном, в интервале напряжений $P_{к1}-P_{к2}$,

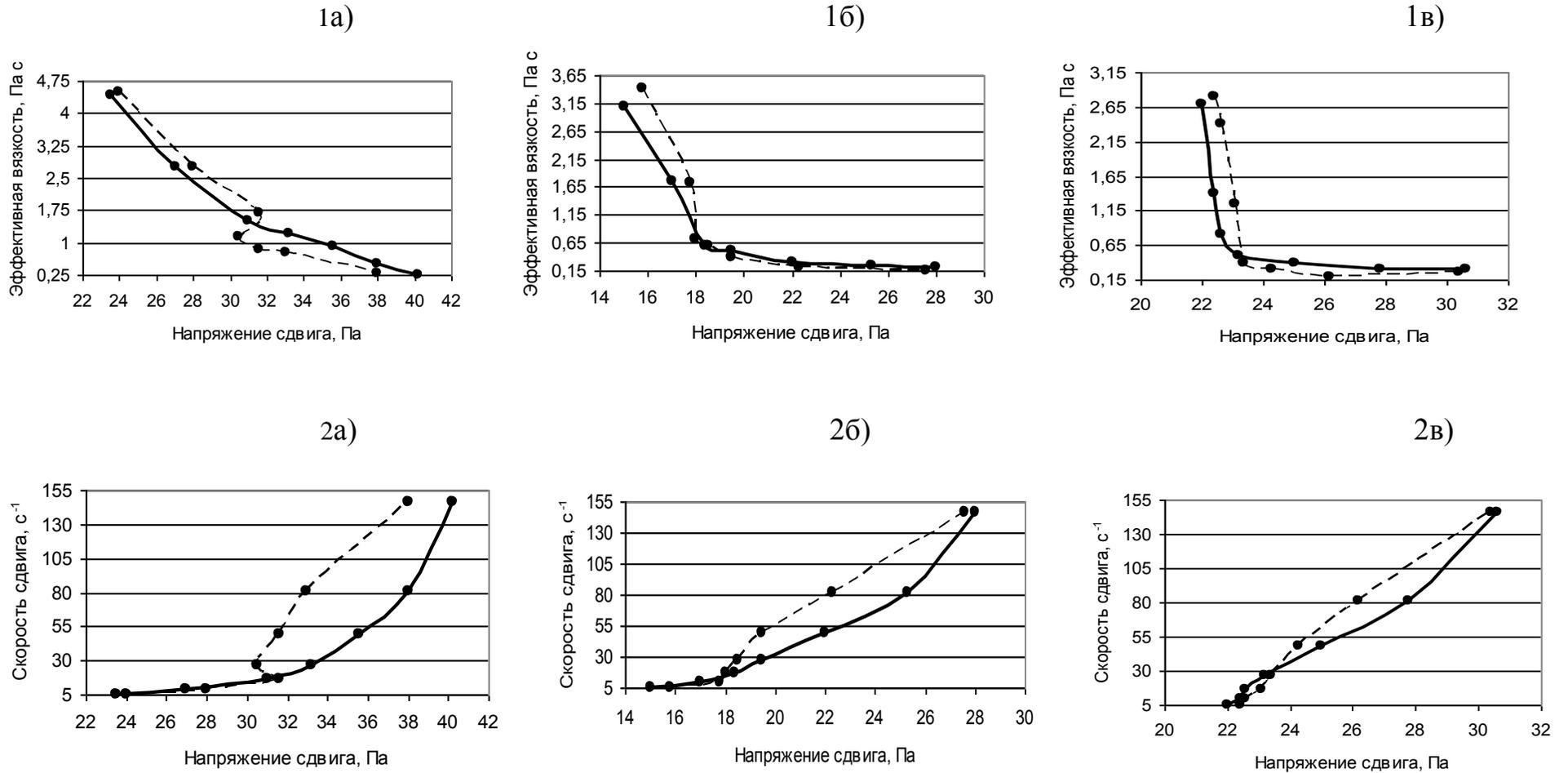


Рисунок 3.20 – Кривые изменения эффективной вязкости (1а, 1б, 1в) и скорости сдвига (2а, 2б, 2в) суспензий глин с добавлением электролита в точках 2, 2', 2'':

а) «Веско-Прима»; б) Нижне-Увельская; в) Ярская;

- – разрушение структуры при непрерывном нарастании скорости сдвига;
- - - - - – восстановление структуры при непрерывном уменьшении скорости сдвига

равных 23,5-35,5, 18,0-21,7, 22,0-24,6 Па для данных суспензий, что характерно тиксотропным структурам. Реопексно-тиксотропный характер течения свидетельствует о незавершенности процесса дефлокуляции в глинистой суспензии (таблица 3.6). Из кривых глинистой суспензии «Веско-Прима» (рисунок 3.20, 1а) следует, что восстановление вязкости происходит замедленно и при уменьшении напряжения сдвига до $P_{к1}$ равном 23,5 Па структура полностью не восстанавливается, т.е. суспензия приближается к тиксолабильной (тиксотропной).

При увеличении содержания в глинистых суспензиях электролитов до количеств, соответствующих точкам 3, 3', 3'' (рисунок 3.21) кривые текучести сдвигаются практически к началу координат, значения $P_{к1}$, $P_{к2}$, $\eta_{Pк1}$ существенно уменьшаются, причем $P_{к2}$ (17,0, 12,8, 13,6 Па) чуть больше $P_{к2}$ (16,0, 12,5, 13,0 Па) (таблица 3.6). Кривые текучести еще более линеаризируются и по характеру течения приближаются к бингамовскому [72, 122].

Реопексность на кривых текучести отсутствует (рисунок 3.21, 2а, 2б, 2в), так как процесс дефлокуляции, по-видимому, полностью завершен. В точках 3', 3'' (рисунок 3.21) при концентрации электролита 56,5 и 6,5 мг-экв/100 г кривые достигают минимального значения для суспензий Нижне-Увельской и Ярославской глин, соответственно вязкость $\eta_{Pк1}$ составляет 2,3 и 2,4 Па·с. Из кривых вязкости видно, что скорость разрушения и восстановления структуры от 5,4 до 145,8 с⁻¹ практически одинакова, при этом структура приближается к тиксостабильной (рисунок 3.21, 1а, 1б, 1в).

При данных параметрах, начинают проявляться дилатантные свойства суспензий у глин Нижне-Увельской и Ярославской, по всей вероятности из-за малой прочности структурных связей между глинистыми частицами. В такой суспензии крупные глинистые частицы выше определенных размеров, а также примесные частицы теряют устойчивость. В этой ситуации анизометричные глинистые частицы, по-видимому, ориентируются базальными плоскостями в направлении, перпендикулярном движению осаждения. Нарушение такой ориентации глинистых частиц при высоких скоростях сдвига суспензий приводит к образованию структуры типа «карточного домика». Такие агрегаты, занимая

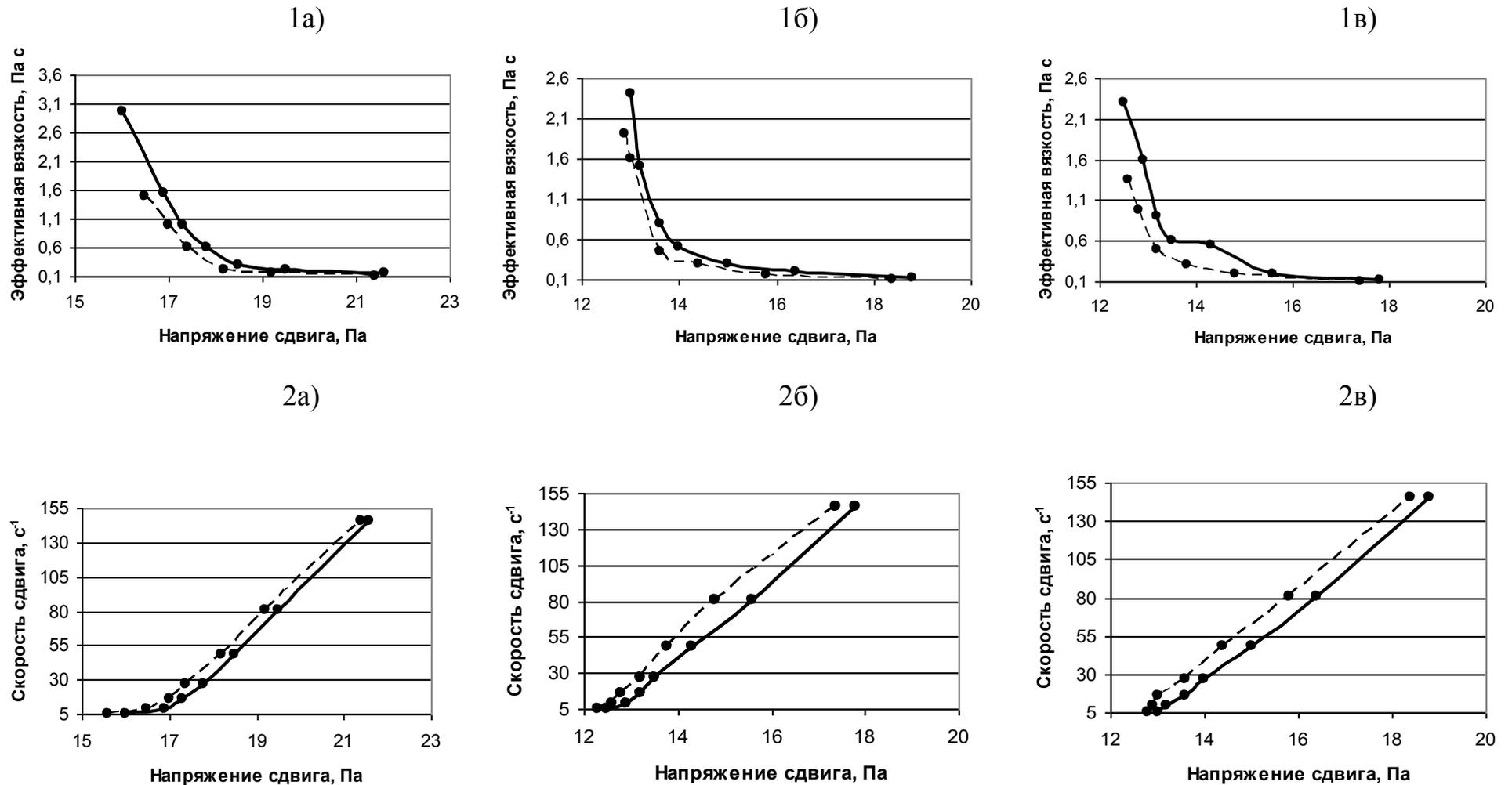


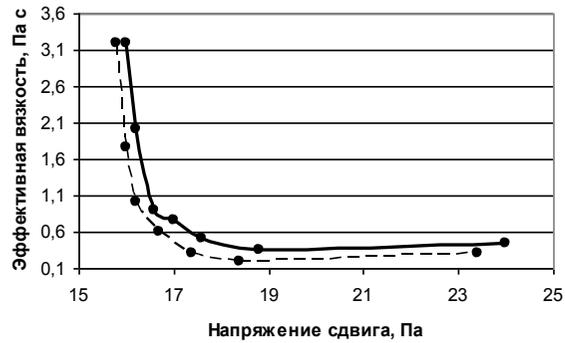
Рисунок 3.21 – Кривые изменения эффективной вязкости (1а, 1б, 1в) и скорости сдвига (2а, 2б, 2в) суспензий глин с добавлением электролита в точках 3, 3', 3'':

а) «Веско-Прима»; б) Нижне-Увельская; в) Ярская;

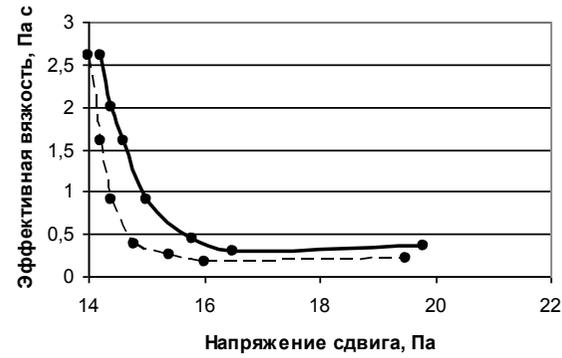
————— – разрушение структуры при непрерывном нарастании скорости сдвига;

----- – восстановление структуры при непрерывном уменьшении скорости сдвига

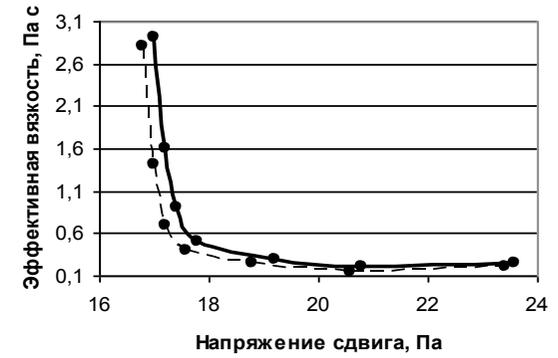
1а)



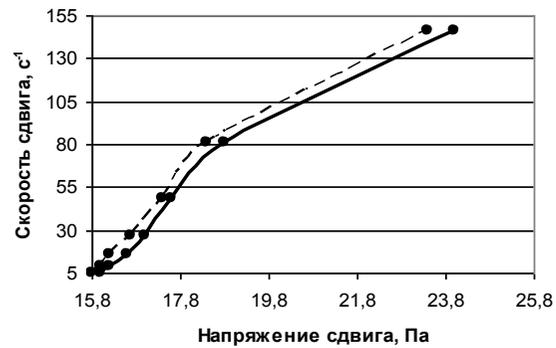
1б)



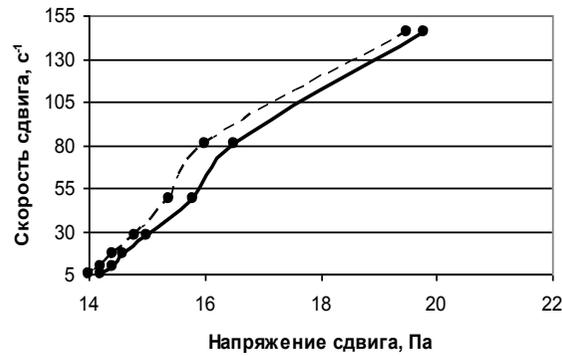
1в)



2а)



2б)



2в)

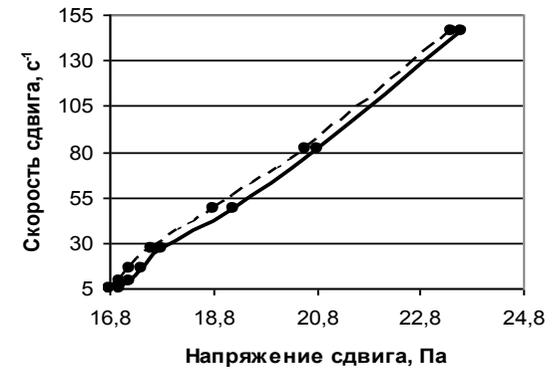


Рисунок 3.22 – Кривые изменения эффективной вязкости (1а, 1б, 1в) и скорости сдвига (2а, 2б, 2в) суспензий глин с добавлением электролита в точках 4, 4', 4'':

а) «Веско-Прима»; б) Нижне-Увельская; в) Ярская;

————— – разрушение структуры при непрерывном нарастании скорости сдвига;

- - - - - – восстановление структуры при непрерывном уменьшении скорости сдвига

большой объем, вследствие захватывания большого количества воды, увеличивают вязкость суспензий. Такой характер течения глинистых суспензий можно также назвать тиксотропно-дилатантным. Таким образом, содержание электролитов, соответствующее данной точке, является избыточным. Оптимальное содержание электролитов соответствует структуре, в которой уже отсутствуют реопексные свойства, а дилатантные свойства еще не появились.

При дальнейшем увеличении концентрации электролита в глинистых суспензиях прочность структурных связей изменяется незначительно (рисунок 3.18, точки 4, 4', 4''). Характерной особенностью кривых текучести для суспензий данных глин на этой стадии разжижения является то, что при повышении скорости деформации выше определенного предела кривая текучести отклоняется от линейной зависимости (рисунок 3.22, 2а, 2б, 2в). Это связано с повышением вязкости в указанных интервалах скоростей деформации (таблица 3.6) и проявлением дилатантных свойств. Усиление дилатантных свойств объясняется тем, что при увеличении концентрации электролита заряд глинистых частиц продолжает снижаться и происходит более интенсивное осаждение, сопровождающееся коагуляцией.

Выводы

1. Впервые определен химический состав катионов в поверхностном слое частиц каолинито-гидрослюдистой, каолинито-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой глины. Установлено, что состав поверхности глинистых частиц в основном представлен атомами кислорода (63,4-66,0 ат. %), кремния (18,2-22,0 ат. %) и алюминия (9,6-17,1 ат. %), которые являются основой структуры алюмосиликатных материалов.

2. Кроме основных атомов кислорода, кремния, алюминия в поверхностном слое монтмориллонитовой глины присутствуют атомы кальция – 1,0 ат. %, в других глинах его концентрация меньше в 2 раза. Катионы на поверхности глинистой частицы обладают способностью вступать в реакции обмена с катионами электролитов жидкой фазы системы. Одним из обменных катионов на поверхности глинистой частицы является Ca^{2+} . В приповерхностном слое монтмориллонитовой

товой глины содержание атомов кальция выше, чем в других исследованных глинах. Поскольку энергия поглощения обменного катиона Ca^{2+} отрицательно заряженной поверхностью глинистой частицы значительно выше, чем катиона Na^+ электролита, он ближе расположен к поверхности частицы и полнее нейтрализуется его заряд, тем труднее происходит обмен на катион Na^+ . Когда в суспензии монтмориллонитовой глины данный обмен и соответствующий ему переход определенного количества рыхлосвязанной воды из диффузного в слой свободной воды значительно затруднен, то разжижения не происходит.

3. Содержание примесных катионов Fe^{3+} сосредоточено в объеме частиц у всех исследованных глин, в основном они влияют на процессы, происходящие при обжиге. В глине монтмориллонитового состава содержание в объеме катионов Fe^{3+} составляет 3,2 ат. %. По результатам РФА муллит в данной глине не образуется, а присутствует гематит в температурном интервале 950-1100 °С.

4. Концентрация атомов калия в объеме глинистой частицы больше, чем на её поверхности у исследованных групп глинистых минералов и составляет 1,6, 1,5 и 0,67 ат. % соответственно для каолинито-гидрослюдистой, монтмориллонитовой и каолинито-монтмориллонитовой глины. Диаметр иона K^+ соизмерим с диаметром пустоты в базальном кислородном слое и легко может поместиться в одну из таких пустот. По этой причине ион K^+ с большим трудом замещается другими ионами.

5. Полученные изотермы адсорбции свидетельствуют о разном насыщении поверхностного слоя глин, отличающихся по минеральному составу. Высокую адсорбционную способность имеет глина монтмориллонитового минерального состава с содержанием атомов кальция (1,0 ат. %) в приповерхностном слое и значением емкости катионного обмена (79,3 мг-экв/100 г).

6. Рентгенофазовым и петрографическим исследованием установлено, что при температуре обжига 1050 °С в каолинито-монтмориллонитовой и каолинито-гидрослюдистой глине, образуются кристаллы муллита, (линии муллита 0,220, 0,229, 0,243, 0,255, 0,270, 0,288, 0,343, 0,351 нм) способствующие повышению прочности изделий.

7. Введение электролитов различной концентрации в глинистые суспензии, отличающиеся по минеральному составу, сопровождается следующими закономерностями в изменении реологических свойств:

- исходные глинистые суспензии, не содержащие электролита, имеют реопексный характер течения. Для глин «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская значения $P_{к1}$ – 361, 148, 32,5 Па и $\eta_{Pк1}$ – 66,9, 27,3, 4,1 Па·с;

- при концентрациях электролитов 21,7, 43,5, 2,2 мг-экв/100 г (рисунок 3.18, точки 2, 2', 2''), соответствующих началу разжижения глинистых суспензий, характер течения становится реопексно-тиксотропным и сопровождается резким снижением $P_{к1}$ до 23,5, 18,0, 22,0 Па и $\eta_{Pк1}$ до 4,38, 3,1, 2,7 Па·с для соответствующих глин. Это проявляется в том, что при больших скоростях сдвига вязкость восстановленной структуры ниже вязкости разрушенной, при малых скоростях сдвига вязкость восстановленной структуры выше разрушенной;

- при дальнейшем увеличении концентрации электролитов до 30,0, 56,5 и 6,5 мг-экв/100 г (рисунок 3.18, точки 3, 3', 3'') тиксотропные свойства значительно снижаются, а характер восстановления структуры глинистой суспензии приближается к тиксостабильному. Продолжают снижаться $P_{к1}$ до 16,0, 12,5, 13,0 Па и $\eta_{Pк1}$ до 2,96, 2,3, 2,4 Па·с для глин «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская. Начинают проявляться дилатантные свойства. Таким образом, содержание электролитов, соответствующее данной точке, является избыточным. Оптимальное содержание электролитов соответствует структуре, в которой уже отсутствуют реопексные свойства, а дилатантные свойства еще не появились;

- с дальнейшим увеличением содержания электролитов дилатантные свойства усиливаются. При концентрации электролитов в количестве 39,1, 60,9, 8,7 мг-экв/100 г у глин «Веско-Прима», Нижне-Увельская и Ярская, характер течения глинистых суспензий тиксотропно-дилатантный. Прочность структурных связей изменяется незначительно. Значения $P_{к1}$ для суспензий монтмориллонит-содержащих суспензий несколько возрастают (до 14,2, 17,0 Па), для суспензии глины «Веско-Прима» несколько уменьшается. Значение же η_m^* возрастает для суспензий всех глин. Таким образом, оптимальное содержание электролитов по реологическому поведению является более точным по сравнению с обычно принятыми методами. В производственных условиях оптимальную концентрацию электролитов устанавливают временем истечения из вискозиметра.

4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ШЛИКЕРОВ

4.1. Керамические составы и подготовка шликера

При выборе составов шихт при замене некоторых компонентов исходили из требований по сохранению основных технологических свойств глинистых шликеров, способных обеспечить параметры производства изделий методом шликерного литья. При этом величина водопоглощения готовых керамических изделий должна быть не более – 4,0 %, а общая усадка при температуре обжига 1080 °С около 13,0 %. Составы керамических шликеров приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы экспериментальных шликеров

| Состав шихты | Содержание, мас. % | | | | |
|----------------------------------|--------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 этап | | | | | |
| 1. Глина Ярославская | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| 2. Нефелин-сиенит | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 19,0 | 17,0 |
| 3. Кварцевый песок | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 10,4 |
| 4. Бой | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 10,0 |
| 2 этап | | | | | |
| 1. Глина Ярославская | 30,6 | 30,6 | 30,6 | 25,6 | 22,6 |
| 2. Глина Нижне-Увельская | 13,5 | 16,2 | 18,9 | 18,0 | 22,0 |
| 3. Глина «Веско-Прима» | 13,5 | 10,8 | 8,1 | 12,0 | 10,0 |
| 4. Жидкое стекло, сверх 100 % | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |

Керамические шликеры получали методом тонкого мокрого помола в шаровой мельнице периодического действия. Загрузку мельниц по сухой массе проводили в соотношении материал : мелющие тела : вода = 1 : 1,5 : 0,75. Общее время помола составляло 8 ч. Загрузку мельниц производили в два этапа. На первом этапе в мельницу загружали Ярославскую глину, нефелин-сиенит, кварцевый песок и

бой (брак) изделий. Соотношение компонентов варьировали в соответствии с таблицей 4.1.

На втором этапе, длительность помола которого составляла 4 ч, в мельницу вводили: глины Ярскую, Нижне-Увельскую и «Веско-Прима», а также жидкое стекло (сверх 100 %). Содержание компонентов приведено в таблице 4.1. В общей сложности проведены испытания 5 составов шихт.

У готовых шликеров определяли: влажность, плотность, коэффициент загустеваемости, тонкость помола, набор массы за 5 мин и скорость набора массы на поверхности гипсовой формы. Свойства готовых шликеров приведены в таблице 4.2.

Как следует из таблицы 4.1, на первом этапе содержание компонентов шихты во всех составах практически не изменяли. Изменение состава шихты производили на втором этапе при помоле материалов, путем уменьшения содержания глины Ярской с 30,6 до 22,6 мас. % и увеличением Нижне-Увельской соответственно с 13,5 до 22,0 мас. %. Одновременно снижали концентрацию глины «Веско-Прима» с 13,5 до 8,1 мас. % (таблица 4.1).

Свойства полученных шликеров приведены в таблице 4.2, из которой следует, что основные технологические параметры глинистых шликеров сохраняются. Так, влажность шликеров остается практически стабильной и в среднем составляет 40,4-41,7 %, что хорошо согласуется с плотностью шликера, изменение которой наблюдается только во втором знаке.

Текучесть шликера после 30 с выдержки снижается с 20,6 (состав 1) до 15,4 (состав 4); после 30 мин выдержки у этих же составов текучесть уменьшилась соответственно с 108,0 до 24,2 с. При этом заметно снижается с 5,3 (состав 1) до 1,57 (состав 4) коэффициент загустеваемости (таблица 4.2).

Несмотря на заметные изменения в составах шликеров величина набора массы на поверхности гипсовой формы за 5 мин у всех шликеров составила 0,30 – 0,32 г/см². Таким образом, снижение концентрации глин Ярской и «Веско-Прима» не отразилось на реологических свойствах шликеров. Сохранение текучести шликеров составов 2-4 находилось в пределах 25,0-24,2 с после 30 мин хранения, что

является положительным технологическим фактором сохранения подвижности шликера, в течение производства.

Таблица 4.2 – Свойства экспериментальных шликеров

| Параметры | Состав | | | | |
|---|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. Влажность шликера, % | 40,4 | 41,7 | 41,0 | 40,4 | 41,7 |
| 2. Плотность шликера, г/см ³ | 1,59 | 1,57 | 1,58 | 1,59 | 1,57 |
| 3. Текучесть шликера после 30 с, тоже, после 30 мин, с | 20,6 108,0 | 17,3 25,0 | 17,6 24,6 | 15,4 24,2 | 19,7 33,5 |
| 4. Коэффициент загустеваемости | 5,3 | 1,45 | 1,40 | 1,57 | 1,70 |
| 5. Остаток на сите № 0063, % | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,33 |
| 6. Набор массы на поверхности гип- совой формы за 5 мин, г/см ² | 0,32 | 0,31 | 0,31 | 0,30 | 0,31 |
| 7. Скорость набора, г/см ² ·мин | 0,064 | 0,062 | 0,062 | 0,060 | 0,062 |

4.2. Влияние температуры термообработки на свойства изделий из исследуемых масс

Влияние температуры термообработки на физико-керамические свойства изделий проводили на образцах размерами 50×50×10 мм, изготовленных методом пластического формования. Образцы сушили и обжигали по режиму, принятому на предприятии ОАО «Керамика». Свойства термообработанных образцов (после сушки и обжига) приведены в таблице 4.3.

Из таблицы 4.3 следует, что с увеличением содержания Нижне-Увельской глины в составе шихты взамен глины «Веско-Прима» воздушная усадка снижается с 5,8 до 5,3 %, а общая при температуре обжига 1080 °С с 12,8 до 12,1 %. То есть увеличение соотношения глины в шихте Нижне-Увельская : «Веско-Прима» с 1 : 1 до 2,2 : 1 (таблица 4.1), практически не отразилось на свойствах образцов.

Таблица 4.3 – Свойства образцов после сушки и обжига

| Номер состава | Воздушная усадка, % | Температура обжига, °С | Огневая усадка, % | Общая усадка, % |
|---------------|---------------------|------------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 5,8 | 900 | 1,2 | 6,8 |
| | | 1070 | 6,8 | 12,3 |
| | | 1080 | 7,4 | 12,8 |
| 2 | 5,7 | 900 | 1,0 | 6,4 |
| | | 1070 | 6,4 | 11,9 |
| | | 1080 | 7,2 | 12,4 |
| 3 | 5,3 | 900 | 0,6 | 5,7 |
| | | 1070 | 6,8 | 11,9 |
| | | 1080 | 7,4 | 12,1 |
| 4 | 5,6 | 900 | 1,0 | 6,4 |
| | | 1070 | 6,3 | 11,7 |
| | | 1080 | 7,3 | 12,3 |
| 5 | 6,0 | 900 | 1,1 | 6,5 |
| | | 1000 | 3,3 | 9,1 |
| | | 1080 | 7,1 | 12,5 |
| | | 1100 | 8,8 | 14,3 |

Образцы после утильного обжига на 900 °С методом окунания покрывали глазурью с внутренней и внешней поверхности [124, 125, 126]. В работе применяли глазурь производства ОАО «Керамика» (г. Глазов). Составляющие компоненты глазури приведены в таблице 4.4.

После обжига при температуре 1080 °С у образцов были определены свойства, представленные в таблице 4.5.

Увеличение водопоглощения у шихт составов 1-3 с 3,5 до 4,8 % связано с повышением содержания Нижне-Увельской глины, так как наличие в ней свободного SiO₂ вызывает разрыхление структуры черепка в этом интервале температур [12].

Таблица 4.4 – Состав и характеристики глазури

| Компонент | Внешняя | Внутренняя |
|---|------------------------------|------------|
| | Содержание в глазури, мас. % | |
| 1. Глина «Веско-Прима» | 1,4 | 3,2 |
| 2. Глина Ярская | 1,4 | 3,3 |
| 3. Фритта ГЛП-26 | 38,9 | 93,5 |
| 4. Фритта марганцевая | 38,9 | - |
| 5. Флюс | 13,0 | - |
| 6. Порошок CuO | 4,7 | - |
| 7. Порошок Cr ₂ O ₃ | 1,8 | - |
| Характеристика глазури | | |
| 1. Плотность суспензии, г/см ³ | 1,43 | 1,32 |
| 2. Время помола, ч | 24 | 27 |

Таблица 4.5 – Свойства образцов после обжига при 1080 °С

| Номер шихты | Водопоглощение, % | Открытая пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см ³ | Толщина образца, мм |
|-------------|-------------------|------------------------|--|---------------------|
| 1 | 3,5 | 7,91 | 2,26 | 6,0 |
| 2 | 4,4 | 9,40 | 2,14 | 6,1 |
| 3 | 4,8 | 10,13 | 2,11 | 5,7 |
| 4 | 4,4 | 9,42 | 2,14 | 5,9 |
| 5 | 3,7 | 8,22 | 2,21 | 5,1 |

Образцы из массы 4 имеют водопоглощение 4,4 % за счет повышения содержания нефелин-сиенита до 19,0 %. Низким значением водопоглощения 3,7 % обладают образцы состава 5, вследствие снижения доли неспекающейся Ярской глины с 38,6 до 33,6 % (таблица 4.5).

На основании проведенных испытаний выбрана шихта 5 с соотношением глин Нижне-Увельская : «Веско-Прима» – 22 : 10 и постоянным содержанием нефелин-сиенита (таблица 4.1). Данный состав обеспечивает получение изделий с водопоглощением не более 4,0 % и общей усадкой не более 13,0 % при температуре обжига 1080 °С.

4.3. Влияние электролитов на реологические свойства шликеров

Влияние различных электролитов исследовано на шихте состава 5 (таблица 4.1). Изучено действие электролитов: Na_2SiO_3 (жидкое стекло), Na_2CO_3 (сода), ПАН (полиакрилат натрия), УЩР (углещелочной реагент), LITHOPIX AS 21 (соединение на силикатной основе), выбор которых основан на широком использовании их в производственной практике промышленных предприятий при разжижении шликеров. Влажность шликера составляла 42 % и оставалась неизменной во всех случаях. Свойства шликеров при введении указанных электролитов представлены в таблице 4.6 [127].

Исследовано влияние электролитов на такие свойства шликеров как: загустеваемость, текучесть, вязкость, кинетика набора массы, фильтрационная способность, которые влияют на технологию и свойства готовой продукции.

Загустеваемость шликеров. Установлено, что наибольший коэффициент загустеваемости (K_3) 1,93 имеет шликер с добавкой 0,3 % Na_2SiO_3 + 0,1 % LITHOPIX AS 21 (тип 5), наименьшим – 1,49 обладает шликер с содержанием 0,3 % Na_2SiO_3 + 0,1 % УЩР (тип 4), соответственно (таблица 4.6).

Дефлокулирующее воздействие полиакрилатов зависит от их способности адсорбироваться в водном растворе на поверхности глинистых частиц, сообщая им отрицательный заряд. Поэтому полиакриловая кислота в наибольшей степени способствует текучести шликера, содержащего 0,3 % Na_2SiO_3 + 0,1 % ПАН, величина которой составила 15,3 с (таблица 4.6, тип 3) [19].

Высокой разжижающей способностью обладает растворимое стекло $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обусловленное образованием коллоидной кремневой кислоты вследствие её гидролиза в воде. Коллоидная кремневая кислота адсорбируется поверхностью глинистых частиц, а освобождающаяся при этом значительная часть воды разжижает шликер [31]. Текучесть такого шликера (состав 1) с добавлением жидкого стекла составляет 19,7 с.

Текучесть шликеров. Наибольшим значением текучести 22,8 с обладает шликер с добавкой 0,3 % Na_2SiO_3 + 0,1 % LITHOPIX AS 21. LITHOPIX AS 21

Таблица 4.6 – Свойства шликеров в зависимости от типа электролита

| Тип | Состав электролита | Концентрация, % | Плотность, г/см ³ | Текучность τ_1 , с | Текучность τ_2 , с | Коэффициент загустеваемости, τ_2/τ_1 | Ig вязкости | Остаток на сите № 0063, % |
|-----|----------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|-------------|---------------------------|
| 1 | Na ₂ SiO ₃ | 0,4 | 1,57 | 19,7 | 33,5 | 1,70 | 1,28 | 0,34 |
| 2 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,58 | 21,5 | 36,1 | 1,68 | 1,28 | 0,26 |
| | Na ₂ CO ₃ | 0,1 | | | | | | |
| 3 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 15,3 | 25,4 | 1,66 | 1,21 | 0,28 |
| | ПАН | 0,1 | | | | | | |
| 4 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 21,5 | 32,0 | 1,49 | 1,31 | 0,27 |
| | УЦР | 0,1 | | | | | | |
| 5 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 22,8 | 44,0 | 1,93 | 1,36 | 0,29 |
| | LITHOPIX AS 21 | 0,1 | | | | | | |
| 6 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 19,0 | 32,8 | 1,73 | 1,31 | 0,31 |
| | УЦР | 0,06 | | | | | | |
| | LITHOPIX AS 21 | 0,04 | | | | | | |

(тип 5) представляет собой соединение на силикатной основе, не содержащее фосфатов, широко используется в составе торкрет-масс. Действие других разжижителей (тип 2 и 6) находятся в пределах текучести рассмотренных электролитов.

Вязкость шликеров. Наибольшее значение \lg вязкости 1,36, а также коэффициента загустеваемости 1,93 имеет шликер с добавкой 0,3 % Na_2SiO_3 + 0,1 % LITHOPIX AS 21 (тип 5), минимальное – 1,21 имеет шликер, содержащий 0,3 % Na_2SiO_3 и 0,1 % ПАН (тип 3).

Кинетика набора массы. Кинетика набора массы при изготовлении изделий и заливке шликера в гипсовую форму является важной технологической характеристикой шликера, определяющей производительность отделения формования и качество готовых отливок. На рисунках 4.1 и 4.2 приведены кинетические кривые набора массы в зависимости от времени нахождения шликеров в гипсовой форме.

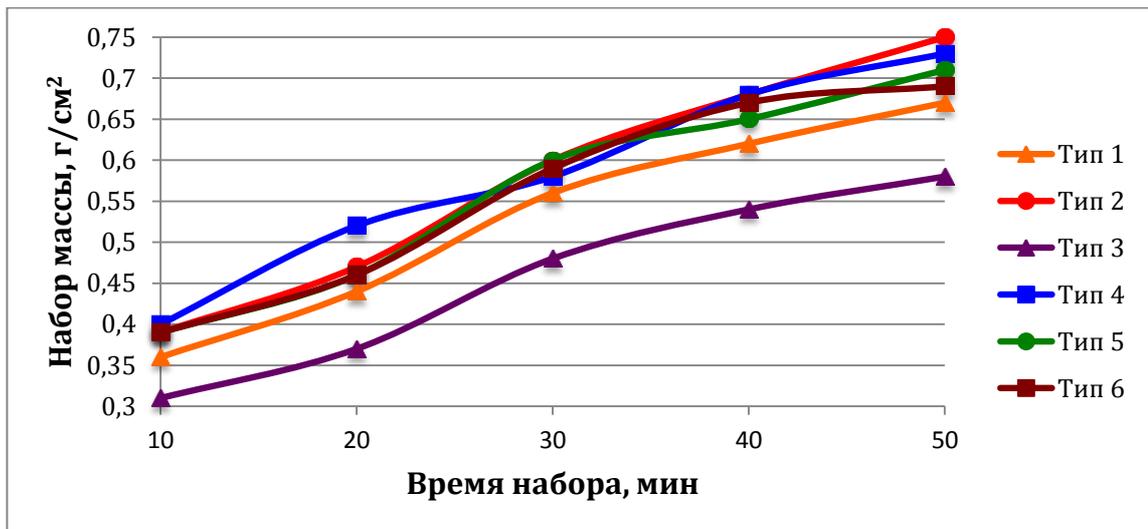


Рисунок 4.1. Влияние типа электролита на набор массы от времени нахождения шликера в гипсовой форме

Из рисунка 4.1 следует, что за 50 мин на поверхности гипсовой формы формируется керамическая масса $0,75 \text{ г/см}^2$ с добавлением электролита тип 2 и $0,73 \text{ г/см}^2$ тип 4. Максимальную скорость набора массы $0,04 \text{ г/см}^2 \cdot \text{мин}$ показал шликер с добавкой электролита типа 4 за первые 10 мин. С течением времени скорость набора массы снизилась и за 50 мин составила $0,014 \text{ г/см}^2 \cdot \text{мин}$ (рисунок 4.2).

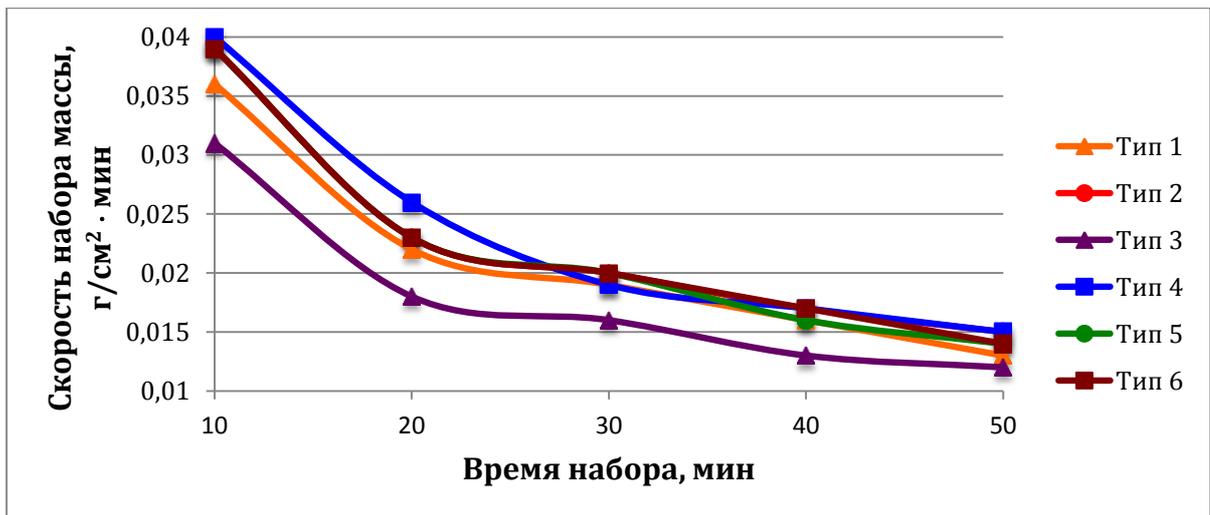


Рисунок 4.2. Влияние типа электролита на скорость набора массы от времени нахождения шликера в гипсовой форме

Наиболее низкие показатели скорости набора массы показал шликер с добавкой типа 3, которая составила 0,031 и 0,012 г/см²·мин соответственно к времени 10 и 50 мин (рисунок 4.2). Влияние остальных добавок электролитов на скорость набора массы находились в интервале добавок электролитов типа 3 и 4.

Влажность отливок зависит от типа введенного электролита. Так, к времени набора массы равном 50 мин, влажность отливок с использованием электролита типа 3 минимально составила 22,3 %; максимальную влажность – 26,2 % имела отливка с электролитом типа 2 (рисунок 4.3). Остальные добавки – типа 1, 4, 5 и 6 обеспечивают получение отливок с влажностью в пределах 25-26 % [128].

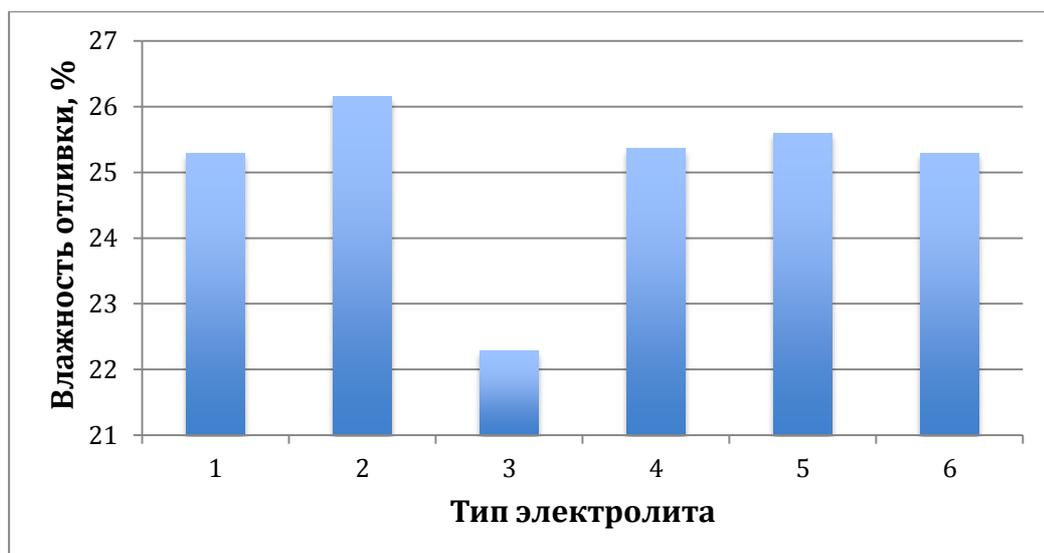


Рисунок 4.3 – Зависимость влажности отливки от типа электролита

Фильтрационная способность шликеров. Диффузия воды через капиллярно-пористую структуру зависит как от минеральной составляющей шихты, ее дисперсности, так и от содержания электролитов в суспензии. Результаты фильтрационного анализа шликеров с различными типами электролитов приведены в таблице 4.7. Установлено, наилучшей фильтрующей способностью обладает шликер с электролитом тип 4, у которого за 30 мин водоотдача составила 7,47 мл. Водоотдача при фильтрации шликеров с другими электролитами остается примерно одинаковой и находится в интервале от 4,95 до 5,71 мл [129].

Таблица 4.7 – Фильтрационная способность шликеров

| Время фильтрования, мин | Тип электролита | | | | | |
|-------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Водоотдача, мл | | | | | |
| 5 | 2,56 | 2,96 | 2,23 | 5,2 | 2,82 | 1,96 |
| 10 | 3,39 | 3,89 | 2,91 | 6,37 | 3,61 | 2,82 |
| 15 | 4,09 | 4,48 | 3,71 | 6,86 | 4,3 | 3,45 |
| 20 | 4,67 | 5,07 | 4,19 | 7,22 | 4,85 | 4,05 |
| 30 | 5,33 | 5,71 | 4,98 | 7,47 | 5,62 | 4,95 |

4.4. Опытные-промышленные испытания шликера на основе разработанного состава

Опытные-промышленную проверку получения разработанного состава керамического шликера проводили в производственных условиях ОАО «Керамика» (г. Глазов) на оборудовании данного предприятия (Приложение Б). Подготовку шликера осуществляли по технологической схеме, в которую были внесены изменения с целью сокращения времени помола (рисунок 4.4). Предварительное измельчение боя изделий, увеличение подачи Ярославской глины на первом этапе, как мельничной добавки, введение электролитов с материалами во втором этапе, а не после завершения помола, все это позволило сократить общее время приготовления шликера в 3 раза с 25 до 8 ч.

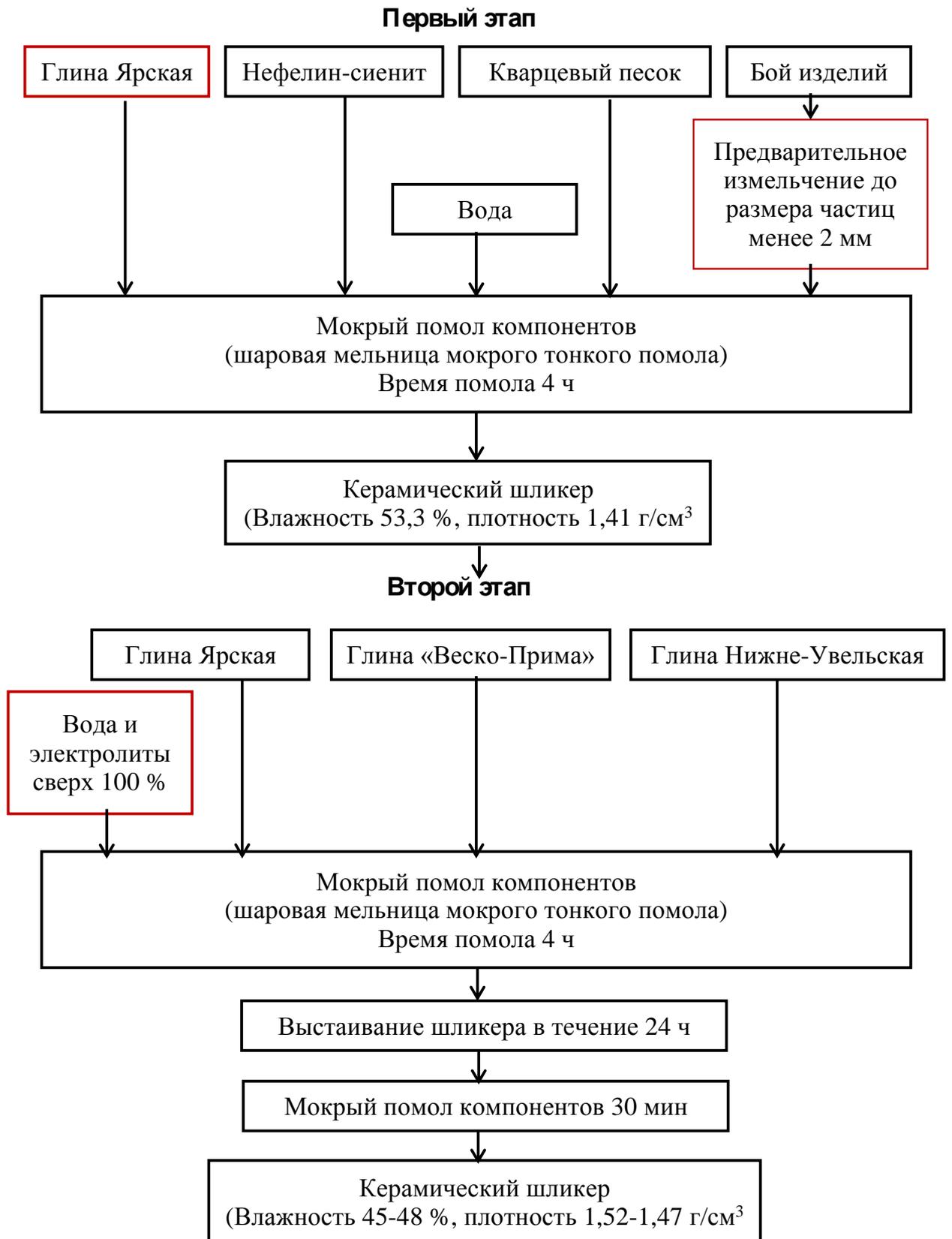


Рисунок 4.4 – Технологическая схема производства керамического шликера на ОАО «Керамика» (г. Глазов)

Состав керамического шликера приведен в таблице 4.8. В шликер для производства керамических изделий вводили комплексную добавку в количестве

0,3% Na_2SiO_3 + 0,1 % УЦР от массы сухих глинистых компонентов. Для получения керамического шликера использовали шаровую мельницу мокрого тонкого помола с загрузкой по сухой массе 1789 кг. Соотношение материала: мелющие тела: вода составляло 1 : 1,5 : 0,84.

Таблица 4.8 – Состав опытно-промышленного керамического шликера (на сухое вещество)

| Сырьевой компонент | Содержание, мас. % |
|--|--------------------|
| 1 этап | |
| 1. Глина Ярославская | 8,0 |
| 2. Нефелин-сиенит | 13,0 |
| 3. Кварцевый песок | 10,4 |
| 4. Бой обожженных изделий | 10,0 |
| 5. Бой изделий после сушки | 4,0 |
| 2 этап | |
| 1. Глина Ярославская | 22,6 |
| 2. Глина Нижне-Увельская | 22,0 |
| 3. Глина «Веско-Прима» | 10,0 |
| 4. Комплексный электролит, сверх 100 % | 0,4 |

Изделия, отлитые из шликера с добавкой комплексного электролита, получали без видимых дефектов. Слив его после набора керамического слоя на поверхности гипсовой формы происходил без затруднений. Влажность шликера составила 47,2 %, плотность шликера – 1,49 г/см³, коэффициент загустеваемости – 1,75, остаток на сите № 0063 – 0,12 %. Из полученного шликера с помощью гипсовых форм отливали изделия в виде бутылок. Оптимальное время для формования изделия требуемых параметров составляло 45 вместо 1 часа, при котором достигалась заданная толщина изделия. После извлечения изделий из гипсовой формы, они не имели дефектов (Приложение В). Изделия после сушки обжигали на утиль при температуре 850 °С, после чего на их внутреннюю и внешнюю поверхность наносили глазурь, методом распыления и окунания. Изделия обжигали при температуре 940 °С (температура обжига заводского состава) и 1060 °С. Керамические свойства изделий после термообработки представлены в таблице 4.9, в которой также приведены параметры промышленной массы, действующей на данном предприятии. На поверхности глазурного покрытия после обжига при температурах 940 °С и 1060 °С отсутствовал «цек».

Таблица 4.9 – Свойства керамических изделий

| Температура обжига, °С | Усадка, % | | | Водопоглощение, % | Внутренний диаметр горла, мм | Толщина изделия, мм |
|------------------------|-----------|---------|-------|-------------------|------------------------------|---------------------|
| | воздушная | огневая | общая | | | |
| Опытная масса | | | | | | |
| 850 | 6,2 | 0,42 | 6,62 | 23,0 | 19,1 | 5,3 |
| 940 | 6,2 | 2,28 | 8,73 | 15,8 | 18,5 | 4,7 |
| 1060 | 6,2 | 8,1 | 14,3 | 2,2 | 17,3 | 4,2 |
| Заводская масса | | | | | | |
| 850 | 7,3 | 0,43 | 7,73 | - | - | - |
| 940 | 7,3 | 2,9 | 10,2 | 4,0 | 18,0 | 4,4 |

Расчетные материальные затраты предприятия на сырьевые материалы, без учета стоимости транспортных расходов и таможенных пошлин, для изготовления изделий методом шликерного литья приведены в таблице 4.10. Показано, что применение на ОАО «Керамика» разработанного состава шликера с частичной заменой импортной глины «Веско-Прима» на местную Нижне-Увельскую глину позволит сократить расходы сырьевых материалов на 264,5 руб. на 1 м³ шликера.

Таблица 4.10 – Стоимость сырьевых материалов на 1 м³ шликера

| Сырьевой компонент | Цена 1 т, руб. | Заводской состав | | Разработанный состав | |
|-------------------------|----------------|------------------|-------------|----------------------|-------------|
| | | Расход, кг | Сумма, руб. | Расход, кг | Сумма, руб. |
| Глина «Веско-Прима» | 1960 | 225,7 | 442,4 | 79,0 | 154,8 |
| Глина Нижне-Увельская | 190 | - | - | 173,7 | 33,0 |
| Глина Ярская | 20 | 394,6 | 7,9 | 241,7 | 4,8 |
| Нефелин-сиенит | 2710 | 108,7 | 294,6 | 102,7 | 278,3 |
| Кварцевый песок | 560 | 70,2 | 39,3 | 82,1 | 46,0 |
| Бой обожженных изделий | 30 | 36,8 | 1,1 | 79,0 | 2,8 |
| Бой изделий после сушки | 30 | - | - | 31,5 | 0,95 |
| Вода | 9,7 | 684,0 | 6,63 | 700,3 | 6,79 |
| Итого | | 1520 | 791,9 | 1490 | 527,4 |

Выводы

1. Введение в состав Нижне-Увельской глины вместо «Веско-Прима» от 13,5 до 22,0 % позволяет получить шликеры, в которых при сохранении влажно-

сти изменяется коэффициент загустеваемости от 5,3 до 1,4. Замена Ярославской глины на Нижне-Увельскую в составе керамического шликера не снижает качество изделий после сушки и обжига. Установлено, что введение комплексного электролита в количестве 0,3 % жидкого стекла + 0,1 % углещелочного реагента в сравнении с неорганическим в количестве 0,4 % жидкого стекла обеспечивает меньший коэффициент загустеваемости – 1,49.

2. Опытные-промышленные испытания технологии получения шликера разработанного состава и выпуск керамических изделий массой более 5 т подтвердили эффективность замены глины «Веско-Прима» на Нижне-Увельскую и предложенных технических решений для предприятия ОАО «Керамика», г. Глазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены химико-минеральный состав и физико-керамические свойства глин разных минеральных групп. Установлено, что глина «Веско-Прима» имеет каолинито-гидрослюдистый состав, является среднепластичной, высокодисперсной и интенсивно спекается в интервале температур от 900 до 1100 °С. Глина Нижне-Увельского месторождения содержит в основном каолинит и монтмориллонит, относится к среднепластичной и среднедисперсной группе глинистого сырья. Глина Ярского месторождения монтмориллонитовая, умереннопластичная и низкодисперсная. В температурном интервале 900-1100 °С глины Нижне-Увельская и Ярская являются неспекающимися.

2. Установлено, что состав поверхности глинистых частиц в основном представлен атомами, ат. %: кислорода – 63,4-66,0, кремния – 18,2-22,0 и алюминия – 9,6-17,1, которые являются основой структуры алюмосиликатных материалов. Кроме основных атомов в поверхностном слое присутствуют атомы кальция, железа, калия, натрия. В монтмориллонитовой глине содержание атомов кальция приповерхностного слоя в 2 раза больше, чем в других глинах, и составляет 1,0 ат. %. Повышенная концентрация катионов Ca^{2+} на поверхности монтмориллонитовой глины значительно затрудняет обмен на Na^+ электролита и соответствующий ему переход рыхлосвязанной воды из диффузного в слой свободной воды, что не приводит к разжижению суспензии.

Концентрация атомов калия в объеме глинистой частицы больше, чем на её поверхности. Содержание примесных атомов железа сосредоточено в объеме частиц у всех исследованных глин, в основном они влияют на процессы, происходящие при обжиге.

3. Установлено, что, при начальных концентрациях электролита 21,7, 43,5, 2,2 мг-экв/100 г, суспензии на основе каолинито-гидрослюдистой, каолинито-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой глин характеризуются реопекснотиксотропной структурой. Дальнейшее увеличение концентрации электролитов до 30,0, 56,5 и 6,5 мг-экв/100 г для соответствующих суспензий приводит к изменению структуры от тиксотропной к дилатантной. Оптимальное содержание элект-

тролитов соответствует структуре, в которой отсутствует реопексный характер ее восстановления, а дилатантный еще не появился.

4. Разработан состав керамического шликера с содержанием 60-70 % местной Нижне-Увельской глины каолинито-монтмориллонитового состава вместо импортной каолинито-гидрослюдистой глины «Веско-Прима». После обжига при температуре 1080 °С керамические изделия характеризуются водопоглощением до 3,7 %, открытой пористостью – 8,2 %, общей усадкой – 12,5 %.

5. Подобрана комплексная модифицирующая добавка в количестве 0,3 % жидкого стекла + 0,1 % углещелочного реагента, для разработанного состава шликера с содержанием каолинито-монтмориллонитовой Нижне-Увельской глины. Установлена малая эффективность неорганических разжижителей в сравнении с комплексными. При введении жидкого стекла в количестве 0,4 % и комплексного электролита (0,3 % жидкого стекла + 0,1 % углещелочного реагента) от массы сухих глинистых компонентов шликера, коэффициент загустеваемости составил 1,7 и 1,49, водоотдача шликера за 30 мин – 5,3 и 7,5 мл, набор массы на поверхности гипсовой формы – 0,67 и 0,73 г/см², соответственно.

6. Опытно-промышленные испытания технологии получения шликера разработанного состава и выпуск керамических изделий массой более 5 т подтвердили эффективность замены глины «Веско-Прима» на Нижне-Увельскую и предложенных технических решений для предприятия ОАО «Керамика», г. Глазов.

В качестве **перспектив дальнейшей разработки данной тематики можно сформулировать следующие направления:** использование эффективных комплексных электролитов анионного действия с целью снижения влажности керамического шликера на основе предложенного состава; разработка альтернативного спекающего компонента вместо нефелин-сиенита в составе шликера для получения необходимой степени спекания изделий и дополнительного сокращения расходов на сырье.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Глина Ниже-Увельская – глина Нижне-Увельского месторождения в Челябинской области;
 Глина «Веско-Прима» – глина Андреевского месторождения, расположенного на территории Украины;
 Глина Ярская – глина Ярского месторождения Удмуртии;
 ПАВ – поверхностно-активное вещество;
 ПАН – полиакрилат натрия;
 УЩР – углещелочной реагент;
 ТПФН – триполифосфат натрия;
 С-3 – суперпластификатор;
 K_3 – коэффициент загустеваемости;
 ДТА – дифференциально-термический анализ;
 РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
 СТМ – сканирующая туннельная микроскопия;
 РЭМ – растровая электронная микроскопия;
 a, b, c – параметры элементарной ячейки, Å;
 α, β, γ – углы между ребрами в элементарной ячейке, градусы;
 C – емкость катионного поглощения глины, мг-экв/100 г сухой глины;
 ρ – плотность, кг/м³;
 D – диаметр частицы, мкм;
 pH – водородный показатель;
 ζ -потенциал – электрокинетический потенциал, мВ;
 E – термодинамический потенциал, мВ;
 d – толщина двойного электрического слоя, Å;
 K – константа, зависящая от температуры;
 C' – концентрация иона, моль/л;
 z – валентность иона;
 λ – длина волны монохроматического рентгеновского излучения, нм;
 n – порядок отражения;
 θ – угол падения рентгеновского луча, градусы;
 d – межплоскостное расстояние, Å;
 q – набранный слой керамической массы на поверхности гипсовой формы, г/см².
 $P_{\text{сух.отл.}}$ – масса сухой отливки, г;
 S – поверхность гипса, соприкасающаяся со шликером, см²;
 V_H – скорость набора массы, г/см² · мин;
 τ – время набора, мин;
 τ_{rk} – сдвигающее напряжение, 10⁻¹ Па;
 Z – постоянная цилиндра, 10⁻¹ Па/дел. шкалы;
 χ – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе, дел.шкалы;
 D_r – скорость сдвига, с⁻¹;

D_{r_k} – скорректированное значение скорости сдвига, c^{-1} ;

ν – частота сети, Гц;

η – динамическая вязкость, мПа·с;

P_{k1} – условный предел текучести, Па;

P_{k2} – динамический предел текучести, Па;

P_m – максимальный предел текучести, Па;

$\eta_{P_{k1}}$ – наибольшая пластическая вязкость неразрушенной структуры, мПа·с;

η_m^* – наименьшая пластическая вязкость, мПа·с;

τ_1 – время истечения шликера из вискозиметра после выстаивания в нем в течение 30 с;

τ_2 – время истечения шликера из вискозиметра после выстаивания в нем в течение 30 мин;

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

| | |
|------------------|--|
| ГОСТ 2642.2-2014 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Метод определения относительного изменения массы при прокаливании |
| ГОСТ 2642.3-2014 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида кремния (IV) |
| ГОСТ 2642.4-2016 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида алюминия |
| ГОСТ 2642.5-2016 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида железа (III) |
| ГОСТ 2642.6-2017 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида титана (IV) |
| ГОСТ 2642.7-2017 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида кальция |
| ГОСТ 2642.8-2017 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Методы определения оксида магния |
| ГОСТ 2642.11-97 | Огнеупоры и огнеупорные материалы. Метод определения оксидов калия и натрия |
| ГОСТ 2409-2014 | Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения |
| ГОСТ 21216-2014 | Сырье глинистое. Методы испытаний |
| ГОСТ 32094-2013 | Посуда майоликовая. Технические условия |
| ГОСТ 3594.0-93 | Глины формовочные огнеупорные. Общие требования к методам испытаний |
| ГОСТ 9169-75 | Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский, А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах / А.Л. Волынский // Природа. – 2006. – № 11. – С. 11-18.
2. Масленникова, Г.Н. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, С. Мидзута. – М. : Стройиздат, 1991. – 320 с.
3. Нагибин, Г.В. Технология строительной керамики / Г.В. Нагибин. – М. : Высшая школа, 1975. – 280 с.
4. Семериков, И.С. Технология строительных керамических материалов: учебное пособие / И.С. Семериков, Н.А. Михайлова, Н.Н. Башкатов. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – 256 с.
5. Грим, Р.Е. Минералогия глин : пер. с англ. / Р.Е. Грим. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1959. – 452 с.
6. Гальперина, М.К. Глины для производства керамических изделий / М.К. Гальперина, В.Ф. Павлов. – М. : ВНИИЭСМ, 1971. – 259 с.
7. Новая керамика : учебное пособие / П.П. Будников. – М. : Стройиздат, 1969 – 311 с.
8. Мельниченко, Л.Г. Технология силикатов / Л.Г. Мельниченко, Б.П. Сахаров, Н.А. Сидоров. – М. : Высшая школа, 1969. – 360 с.
9. Голубева, О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа : дис. ...д-ра хим. наук : 02.00.04 / Голубева Ольга Юрьевна. – СПб., 2016. – 438 с.
10. Пивинский, Ю.Е. Кварцевая керамика / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин. – М. : Metallurgy, 1974. – 264 с.
11. Кащеев, И.Д. Фазовые равновесия в оксидных системах : учебное пособие / И.Д. Кащеев, А.В. Иванова. – Екатеринбург : УрФУ, 2010. – 157 с.
12. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов : учеб. пособие для вузов / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Metallurgy, 1996. – 608 с.

13. Галабутская, Е.А. Система глина-вода : учебное пособие по спецкурсу технологии керамики для студентов химико-технологического факультета / Е.А. Галабутская. – Львов : Львовский политехнический институт, 1962. – 212 с.
14. Тарасов, В.В. Керамические массы на основе модифицированных глинистых суспензий / В.В. Тарасов, И.И. Немец // Стекло и керамика. – 2010. – № 2. – С. 6-8.
15. Балкевич, В.Л. Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров / В.Л. Балкевич, Ю.М. Мосин // Стекло и керамика. – 1980. – № 5. – С. 4-6.
16. Шайхымедженов, Ж.Г. Влияние полиацетальгликолиевого реагента РБР ПАГ на технологические параметры глинистых растворов / Ж.Г. Шайхымедженов // Нефтегазовое дело. – 2006. – С. 1-20.
17. Сидоров, Ю.И. Временные органические связки в производстве керамических изделий / Ю.И. Сидоров, А.А. Киричек, Д.В. Косток // Стекло и керамика. – 1989. – № 6. – С. 20-22.
18. Черепанов, Б.С. Комплексный разжижитель керамических шликеров / Б.С. Черепанов, Л.С. Опалейчук, И.В. Озерова, Р.С. Кривошеева // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – 1985. – С. 12-28.
19. Русович-Югай, Н.С. Влияние разжижающей добавки DULAPIX Са на реологические свойства майоликового шликера / Н.С. Русович-Югай // Стекло и керамика. – 2007. – № 9. – С. 11-12.
20. Вовк, А.И. Добавки на основе сополимеров нафталинсульфоокислоты: теория и практическое использование / А.И. Вовк // Технологии бетонов. – 2010. – № 11-12. – С. 6-10.
21. Zhang, L. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions / L. Zhang, Q. Lu, Z. Xu, Q. Luo, Q. Liu, H. Zeng // Journal of Colloid and Interface Science : 2012. – 378 (1). – P. 222-231.
22. Luo, Y. Carbon nanotube-incorporated multilayered cellulose acetate nanofibers for tissue engineering applications / Y. Luo, S. Wang, M. Shen, R. Qi, Y. Fang // Carbohydrate Polymers : 2013. – 91 (1). – P. 419-427.

23. Lee, K. Flocculation of kaolin clay suspension by hydrophobically modified cationic acrylamide copolymers [Electronic resource] / K. Lee, N. Morad, B. Poh, T. Teng // International Conference on Environmental Research and Technology : 2008. – Access mod : <https://www.researchgate.net/publication/283526537>.
24. Cao, J. Microscopic and physicochemical studies of polymer-modified kaolinite suspensions [Electronic resource] / J. Cao, X. Kang, B. Bate // Colloids and surfaces A : 2018. – Access mod : http://web.mst.edu/~bateba/Bate_Js/bate2018CSA.pdf.
25. Theng, B. Clay-polymer interactions: summary and perspectives [Electronic resource] / B. Theng // Clays and clay minerals. – 1982. – V. 30. – N. 1 – Access mod : <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2030/30-1-1.pdf>.
26. Besra, L. Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants / L. Besra, D.K. Sengupta, S.K. Roy, P. Ay // Internationale journal of mineral processing. – 2002 (66) – P. 203-232.
27. Вовк, А.И. О качестве нафталинформальдегидных суперпластификаторов / А.И. Вовк // Технологии бетонов. – 2008. – № 3. – С. 8-9.
28. Вовк, А.И. Добавки на основе отечественных поликарбаксилатов / А.И. Вовк // Технологии бетонов. – 2013. – № 4. – С. 13-15.
29. Урьев, Н.Б. Физико-химическая механика в технологии дисперсных систем / Н.Б. Урьев. – М. : Знание, 1975. – 64 с.
30. Эйтель, В. Физическая химия силикатов : пер. с англ. / В. Эйтель. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 1055 с.
31. Гальперина, М.К. О регулировании процесса связывания воды монтморилло-нитовыми глинами / М.К. Гальперина, О.С. Грум-Гржимайло, Н.В. Колышкина // Стекло и керамика. – 1978. – № 8. – С. 21-22.
32. Айлер, Ральф. Коллоидная химия кремнезема и силикатов : пер. с англ. / Ральф Айлер. – М. : Госиздат. Литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. – 288 с.
33. Айлер, Ральф. Химия кремнезема : пер. с англ. в 2 ч. / Ральф Айлер. – М. : Мир, 1982. – 2 ч.
34. Белопольский, М.С. Реологические и литейные свойства керамических шликеров / М.С. Белопольский // Стекло и керамика. – 1990. – № 5. – С. 22-25.

35. Baas, J. Comparing the transitional behaviour of kaolinite and bentonite suspension flows [Electronic resource] / J. Baas, J. Best, J. Peakall // Earth surface processes and landforms : 2016. – Access mod : <https://core.ac.uk/download/pdf/46665139.pdf>.
36. Августиник, А.И. Керамика / А.И. Августиник. –Л. : Стройиздат, 1975. – 592 с.
37. Земан, И. Кристаллохимия : пер. с нем. / И. Земан. – М. : Изд-во Мир, 1969. – 155 с.
38. Керамика. Сборник трудов 1 и 2 конференций Британского и голландского керамических обществ : пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1967. – 228 с.
39. Куколев, Г.Б. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г.Б. Куколев. – М. : Высшая школа, 1966. – 463 с.
40. Кингери, У.Д. Введение в керамику : пер. с англ. / У.Д. Кингери. – М. : Стройиздат, 1964. – 534 с.
41. Кошляк, Л.Л. Производство изделий керамики / Л.Л. Кошляк, В.В. Калиновский. – М. : Высшая школа, 1985. – 207 с.
42. Полубояринов, Д.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров./ Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский. – М. : Стройиздат, 1972. – 352 с.
43. Соколов, В.Н. Связанная вода в дисперсных системах / В.Н. Соколов, В.И. Осипов // МГУ. – 1977. – Вып. 4. – С. 4-16.
44. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М. : Стройиздат, 1977. – 240 с.
45. Шаталов, П.И. Влияние магниально-силикатных добавок на спекание майолики / П.И. Шаталов, Ю.И. Алексеев, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. – 1990. – № 6. – С. 8-9.
46. Гегузин, Я.Е. Физика спекания/ Я.Е. Гегузин. – М. : Изд-во Наука, 1967. – 360 с.
47. Ковков, И.В. Физико-химические процессы при различных температурах обжига керамического кирпича на основе бейделлитовой глины, фосфорного шлака и золошлака / И.В. Ковков, Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Известия

Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т. 11 – № 5 – С. 24-31.

48. Абдрахимов, В.З. Фазовый состав керамических изделий на основе отходов горючих сланцев, углеобогащения, нефтедобыче и золошлаковых материалов / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15 – № 4 – С. 82-95.

49. Пивинский, Ю.Е. О фазовых соотношениях, важнейших технологических свойствах и классификации керамических и других вяжущих систем / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1982. – № 67. – С. 49-59.

50. Рычагов, С.Н. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии, южная Камчатка / С.Н. Рычагов, Ю.В. Щегольков // Руды и металлы. – 2011. – № 2. – С. 52-57.

51. Галинкер, И.С. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / И.С. Галинкер, П.И. Медведев. – М. : Высшая школа, 1972. – 303 с.

52. Зальманг, Г. Физико-химические основы керамики : пер. с нем. / Г. Зальманг. – М. : Госстройиздат, 1959. – 396 с.

53. Гальперина, М.К. Воздействие электролитов на связанную воду суспензий глин / М.К. Гальперина // Стекло и керамика. – 1974. – № 2. – С. 16-18.

54. Гальперина, М.К. Связывание воды разбухающими глинистыми минералами / М.К. Гальперина, О.С. Грум-Гржимайло // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – 1975. – С. 61-78.

55. Гальперина М.К., Колышкина Н.В. Исследование реологических свойств глин различного минералогического состава // Тр. ин-та: Совершенствование технологии в производстве строительной керамики / НИИСтройкерамика, 1981. – С. 50-68.

56. Гальперина, М.К. Зависимость реологических свойств монтмориллонит-содержащих глин от связываемой воды / М.К. Гальперина, Н.В. Колышкина // Стекло и керамика. – 1978. – № 9. – С. 27-29.

57. Гальперина, М.К. Разжижение глин различного минералогического состава / М.К. Гальперина, З.Н. Сафронова // Стекло и керамика. – 1973. – № 11. – С. 16-17.

58. Гальперина, М.К. Изменение количества связанной воды в глинистых суспензиях при разжижении под действием электролитов / М.К. Гальперина, З.А. Носова, В.А. Чернов // Тр. ин-та НИИСтройкерамика. – 1955. – Вып. 10. – С. 22-25.
59. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / И.Я. Гузман. – М. : Стройматериалы, 2003. – 496 с.
60. Будников, П.П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, Д.Н. Полубояринов. – М. : Стройиздат, 1972. – 640 с.
61. Будников, П.П. Химия и технология окисных и силикатных материалов / П.П. Будников. – Киев : Наукова думка, 1970. – 523 с.
62. Бутт, Ю.М. Общая технология силикатов / Ю.М. Бутт, Г.Н. Дудеров, М.А. Матвеев М. – М. : Стройиздат, 1976. – 600 с.
63. Добровольский, А.Г. Шликерное литье / А.Г. Добровольский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgy, 1977. – 240 с.
64. Шаповалов, Н.А. Разжижение керамического шликера комплексными добавками / Н.А. Шаповалов, А.А. Слюсарь // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 24-25.
65. Крупа, А.А. Химическая технология керамических материалов / А.А. Крупа, В.С. Городов. – Киев : Высшая школа, 1990. – 339 с.
66. Канаев, В.К. Новая технология строительной керамики / В.К. Канаев. – М. : Стройиздат, 1990. – 264 с.
67. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов. – М. : Metallurgy, 1985. – 480 с.
68. Стрелов, К.К. Структура и свойства огнеупоров / К.К. Стрелов. – М. : Metallurgy, 1972. – 216 с.
69. Рейнер, М. Реология : пер. с англ. / М, Рейнер. – М. : Изд-во Наука, 1965. – 224 с.
70. Рейнер, М. Деформация и течение : пер. с англ. / М. Рейнер. – М. : Наука, 1963. – 381 с.

71. Пивинский, Ю.Е. Объемные фазовые характеристики и их влияние на свойства суспензий и керамических систем / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1982. – № 5. – С. 50-57.
72. Пивинский, Ю.Е. Реология в технологии керамики и огнеупоров / Ю.Е. Пивинский // Огнеупоры. – 1995. – № 1. – С. 11-19.
73. Оскотский, Г.А., Технология моделей и форм в производстве тонкой керамики / Г.А. Оскотский, Н.Н. Батулинский, В.В. Буланов. – М. : Высшая школа, 1985. – 223 с.
74. Фурса, Н.И. Изучение влияние различных добавок на процесс влагоотдачи шликера при отливке санитарных фарфоровых изделий / Н.И. Фурса // Тр. ин-та. НИИстройкерамика. – 1981. – С. 116-123.
75. Ciantelli, M. Electrotechnical ceramics: technical and marketing aspects / M. Ciantelli, G. Giorgi // Industrial ceramics. – 2012. – V. 14. – N. 3. – P. 99-105.
76. Мороз, И.И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности : в 2 т. / И.И. Мороз, М.С. Комская, М.Г. Сивчикова. – М. : Высшая школа, 1976. – 1 т. – 296 с.
77. Мороз, И.И. Фарфор, фаянс, майолика / И.И. Мороз. – Киев : Техника, 1975. – 592 с.
78. Мороз, И.И. Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – Киев : Высшая школа, 1980.
79. Долин, А.И. Сокращение продолжительности набора черепка при литье фаянсовых изделий / А.И. Долин, П.В. Колотий, М.Г. Сивчикова, Ж.И. Кашпер // Стекло и керамика. – 1982. – № 3. – С. 22.
80. Пыжова, А.П. Дефекты тонкокерамических изделий и способы устранения / А.П. Пыжова, В.В. Коробкина, В.С. Косов. – М. : Легкпромбытиздат, 1993. – 176 с.
81. Строительная керамика : справочник / Под ред. Е.Л. Рохваргера. – М. : Стройиздат, 1976. – 493 с.
82. Французова, И.Г. Общая технология производства фарфоровых и фаянсовых изделий бытового назначения : учеб. для профтехобразования / И.Г. Французова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1991. – 192 с.

83. Захаров, А.И. Конструирование керамических изделий : учебное пособие / Захаров А.И. – М. : РХТУ, 2002. – 196 с.
84. Свищ, И.С. Поликарбосилаты и добавки для бетонов на их основе / И.С. Свищ // Строительство и техногенная безопасность. – 2012. – № 43 – С. 59-63.
85. Хашхожева, Р.Р. Композитные материалы пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями : дис. ...канд. техн. наук : 02.00.06 / Хашхожева Регина Рашидовна. – Нальчик., 2016. – 136 с.
86. Бутылева, Е.С. Майоликовые массы с улучшенными физико-техническими свойствами / Е.С. Бутылева, И.В. Озерова, Р.И. Авлой // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 22-23.
87. Логинов, В.М. Улучшение свойств гжельской майолики / В.М. Логинов, Н.С. Югай, Н.А. Титова, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 1983. – № 9. – С. 18-19.
88. Иманов, Г.М. Производство художественной керамики / Г.М. Иманов, В.С. Косов, Г.В. Смирнов. – М. : Высшая школа, 1985. – 223 с.
89. Ливицкий, И.А. Керамические массы майоликовых изделий с улучшенными физико-химическими свойствами / И.А. Ливицкий, В.А. Бирюк // Стекло и керамика. – 1990. – № 6. – С.13-16.
90. Бутылева, Е.С. Майоликовые изделия на основе феодосийской глины / Е.С. Бутылева, Л.А. Исакова // Тр. ин-та. НИИСтройкерамика. – 1983. – Вып. 53. – С. 33-39.
91. Топоркова, А.А. Сушильные свойства глинистых материалов / А.А. Топоркова, В.П. Варламов, Л.А. Кройчук // Стекло и керамика. – 1976. – № 3. – С. 16-18.
92. Гальперина, М.К. Перспективы развития сырьевой базы керамической промышленности / М.К. Гальперина, О.С. Слепнев, Л.В. Ерохина. – М. : Стройиздат, 1973. – 205 с.

93. Краев, В.М. Использование местного сырья для производства облицовочных плиток / В.М. Краев, Ю.Ф. Михайлов, Э.А. Грядкина, Н.А. Михайлова // *Стекло и керамика*. – 1977. – № 12. – С. 13-15.

94. Югай, Н.С. Реологические свойства майоликового шликера с разжижающей добавкой на основе полиакрилата натрия / Н.С. Югай, Е.В. Климова // *Стекло и керамика*. – 2004. – № 1. – С. 19-21.

95. Климош, Ю.А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов / Ю.А. Климош, И.А. Левицкий // *Стекло и керамика*. – 2004. – № 11. – С. 19-22.

96. Черепанов, Б.С. Углекислотный реагент – эффективный разжижитель керамического шликера / Б.С. Черепанов, Л.С. Опалейчук // *Стекло и керамика*. – 1985. – № 10. – С. 15-16.

97. Нагибин, Г.В. Лаборант керамического производства / Г.В. Нагибин. – М. : Высшая школа, 1972. – 199 с.

98. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М. : Изд-во Московского университета, 1976. – 232 с.

99. Рентгенофазовый анализ: методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» / Сост. Л.Н. Пименова. – Томск : Изд-во. Том. архит.-строит. ун-та, 2005. – 14 с.

100. Топор, Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов / Н.Д. Топор. – М. : Недра, 1964. – 158 с.

101. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии : пер. с англ. / Д. Бриггс, М.П. Сиха. – М. : Мир, 1987. – 600 с.

102. Wagner, C.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg. – Eden Prairie, Minnesota : Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979. – 190 pp.

103. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps>.

104. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В.И. Нефедов. – М. : Химия, 1984. – 255 с.

105. Иванова, А.В. Технологические испытания глин: методические указания к лабораторным работам по курсу Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.В. Иванова, Н.А. Михайлова. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 45 с.

106. Бакунов, Б.С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Б.С. Бакунов. – М. : Стройиздат, 1972. – 352 с.

107. Бердичевский, И.М. Справочник мастера-фарфориста / И.М. Бердичевский, О.Б. Букия. – М. : Легпромбытиздат, 1992. – 224 с.

108. Лукин, Е.С. Технический анализ и контроль производства керамики: учебное пособие для техникумов / Е.С. Лукин. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1975. – 271 с.

109. Лудченко, А.А. Основы научных исследований: учебное пособие для студентов вузов / А.А. Лудченко, А.Я. Лудченко, Т.А. – Киев: Знание, 2001. – 113 с.

110. Турлова, О.В. Технологические свойства Ярославской глины месторождения Удмуртии / О.В. Турлова, Н.С. Зудина, А.И. Сивухина // Строительство и образование: сборник научных трудов. – Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2010. – № 13. – С. 154-155.

111. Turlova, O.V. Surfactant applications in silicate materials production / O.V. Turlova (O.V. Yakovleva), S.V. Markova, A.A. Ponomarenko // Glass and ceramics. – 2013. – V. 70. – P. 93-94.

112. Turlova O.V. Physical-chemical properties of ceramic mix using Nizhnevel'skoe clay / O.V. Turlova, I.D. Kashcheev // Glass and ceramics. – 2010. – V. 67. – P. 173-175.

113. Бердов, Г.И. Новые методы экспресс-анализа дисперсных материалов / Г.И. Бердов, В.Я. Толкачев. – Красноярск, 1992. – 162 с.

114. Николичев, Д.Е. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС : учебное пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. – НН. : Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. – 50 с.

115. Чубаров, В.М. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, Л.З. Гранина // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 65-71.

116. Yakovleva O.V. Effect of the surface composition of clays on suspension adsorption and flow / O.V. Yakovleva, I.D. Kashcheev, I.S. Alyamovskaya, N.E. Darienko // Glass and ceramics. – 2015. – V. 72. – P. 64-67.

117. Турлова, О.В. Пластификаторы нового поколения для керамической промышленности / О.В. Турлова, И.В. Кормина, С.В. Маркова, Е.О. Русинова // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 191-193.

118. Турлова, О.В. Применение пластификаторов серии «Литопласт М» в керамической промышленности / О.В. Турлова, И.В. Кормина, С.В. Маркова // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 32-33.

119. Турлова, О.В. Влияние «Литопласт М» в комплексном разжижителе на свойства глинистых суспензий / О.В. Турлова, И.В. Кормина, С.В. Маркова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 1-2. – С. 45-48.

120. Турлова, О.В. Влияние комплексных добавок «Литопласт М» на реологические свойства керамических суспензий / О.В. Турлова, И.В. Кормина, С.В. Маркова // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки. – Новосибирск : Изд-во «Нонпарель», 2011. – С. 87.

121. Турлова, О.В. Влияние добавок «Литопласт М» на пластические свойства глиняных масс / О.В. Турлова, И.В. Кормина, С.В. Маркова // Инновационные материалы и технологии: сборник докладов Международной научно-практической конференции. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – Ч.3. – С. 85-87.

122. Колышкина, Н.В. Исследование и оптимизация процесса разжижения суспензий глин различного минералогического состава : автореф. дис. ...канд. техн. наук : 05.17.11 / Колышкина Нина Викторовна. – М., 1982. – 16 с.

123. Пивинский, Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю.Е. Пивинский. – М. : Металлургия, 1990. – 272 с.
124. Герасимов, В.В. Современные легкоплавкие боросиликатные стекла и глазури для майолики и гончарных изделий / В.В. Герасимов, О.В. Спирина // Стекло и керамика. – 2004. – № 6. – С. 26-29.
125. Акунова, Л.Ф. Технология производства и декорирования художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, В.А. Крапивин. – М. : Высшая школа, 1984. – 208 с.
126. Семериков, И.С. Основы технологии художественной керамики: учебное пособие / И.С. Семериков, Н.А. Михайлова. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 264 с.
127. Turlova, O.V. Effect of new-generation plasticizers on the properties of clay pastes / O.V. Turlova (O.V. Yakovleva), S.V. Markova, I.V. Kormina // Glass and ceramics. – 2012. – V. 69. – P. 92-93.
128. Турлова, О.В. Влияние добавок на процесс влагоотдачи керамического шликера / О.В. Турлова, И.Д. Кашеев, Н.С. Зудина, О.А. Лебедева, Е.А. Кожевникова // Строительство и образование: сборник научных трудов. – Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2010. – № 13. – С. 155-157.
129. Турлова, О.В. Вторичные минеральные ресурсы, как перспективное сырье для керамической отрасли / О.В. Турлова, Т.А. Ногина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 11-12. – С. 41-43.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
 имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



А К Т

**об использовании результатов диссертационного исследования
 в учебный процесс**

Результаты диссертационного исследования по теме «Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров», выполненного на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров Института новых материалов и технологий, использованы в учебном процессе на основании решения кафедры (протокол № 01 от 21.01.2019 г.).

Результаты диссертационного исследования включены в дисциплину «Теоретические основы технологии керамики» при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Директор ИНМТ

О.Ю. Шешуков

Зав. кафедрой ХТКиО

И.А. Леонидов

Соискатель ученой степени

О.В. Яковлева

УТВЕРЖДАЮ:

Исполнительный директор
ОАО «Керамика» г. Глазов

Смирнова В.А.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по Н и ИР



Попов А.А.

Акт внедрения**результатов научно-исследовательской работы в производство**

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Уральского государственного технического университета – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина руководитель темы проф., д-р техн. наук И.Д. Кашеев и отв. исполнитель темы аспирант О.В. Турлова с одной стороны и начальник цеха ОАО «Керамика» Б.В. Крылов с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на заводе были испытаны составы майоликовой массы разработанные на кафедре «Химическая технология керамики и огнеупоров».

По договору № 01085 «Исследование возможности замены глины Веселовского на глину Нижнеуvelьского месторождения в составе масс керамических изделий ОАО «Керамика», г. Глазов» были разработаны керамические составы с содержанием Нижнеуvelьской глины 50 и 70 вес. % вместо Веселовской и получены изделия с требуемыми свойствами.

По предложенной технологии был получен керамический шликер: $W_{\text{шл}} = 40 - 45 \%$, коэффициентом загустевания $K_3 = 1,1 - 1,5$, тонкостью у помола до 1,5 %. Методом шликерного литья была изготовлена опытная партия керамических штофов. После политого обжига при 1070 - 1100°C водопоглощение полученных изделий составило не более 3%. Введение в состав майоликовой массы Нижнеуvelьской глины вместо Веселовской позволило сократить затраты на сырье. В связи с хорошей экономической эффективностью результаты данной работы внедряются в производство на ОАО «Керамика».

Начальник цеха

Handwritten signature in blue ink, corresponding to the name B.V. Krylov.

Б.В. Крылов

Руководитель работы

Handwritten signature in blue ink, corresponding to the name I.D. Kashcheev.

И.Д. Кашеев

Отв. исполнитель

Handwritten signature in blue ink, corresponding to the name O.V. Turlova.

О.В. Турлова



Акт внедрения

результатов научно-исследовательской работы в производство

Мы, нижеподписавшиеся, представитель Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, руководитель темы проф., д-р техн. наук И.Д. Кашеев и ответственный исполнитель, аспирантка О.В. Турлова с одной стороны и и.о. Зам. Генерального директора по производству ОАО «Керамика» Н.В. Сунцова с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на заводе в период с 12.07.2010г по 20.07.2010г был испытан состав майоликовой массы, разработанный на кафедре «Химическая технология керамики и огнеупоров».

В результате исследовательской работы был разработан состав майоликовой массы для производства керамических штофов. Основная задача исследования состояла в замене дорогостоящей глины Веско-Прима месторождения Украины на глину Нижнеуфельскую Уральского региона.

В ходе работы помимо других компонентов удалось заменить в шихте 17,0 % глины Веско-Прима на Нижнеуфельскую, подобрать оптимальное количество электролитов, что позволило увеличить набор керамического слоя на поверхности гипсовой формы от 0,63 г/см² до 0,71 г/см², тем самым сократить время набора черепка с 60 мин до 45 мин. Также удалось сохранить коэффициент загустеваемости около 1,4 – 1,7, влажность шликера в интервале 45-48 % и снизить появление «волн» на отливке при сливе шликера из гипсовой формы с 5,0 до 1,0 %.

На данном предприятии была изготовлена опытная партия керамических штофов, которая прошла первый утильный обжиг при 850°C и второй политой при 1060 - 1070°C. В результате получили продукцию без дефектов глазурного покрытия и достигли значение водопоглощения изделий 2,2%.

Введение в состав майоликовой массы Нижнеуфельской глины вместо Веселовской позволит сократить затраты на сырье в 2 раза. В связи с хорошими свойствами полученной продукции, экологичностью и безопасностью для потребителя, а также экономической эффективностью результаты данной работы внедряются в производство на ОАО «Керамика» г.Глазов.

и.о.Зам. Генерального директора
по производству

Н.В. Сунцова

Руководитель работы

И.Д. Кашеев

Ответственный исполнитель

О.В. Турлова