

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кащеев Иван Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Плетнев Петр Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
университет путей сообщения»,
г. Новосибирск, профессор кафедры
«Физика»;

Перепелицын Владимир Алексеевич,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, ОАО «Первоуральский
динасовый завод», г. Первоуральск,
начальник лаборатории материаловедения
Инженерного центра;

Комоликов Юрий Иванович,
кандидат технических наук,
ФГБУН Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
старший научный сотрудник лаборатории
комплексных методов контроля

Защита состоится «17» декабря 2019 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.06.17 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=358>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 важной 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 объеме глинистой частицы больше, чем на ее 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 результатов. 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 высокотехнологичного 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».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и определена степень разработанности темы, указаны объект и предмет исследования. Сформулированы цель, основные задачи работы, представлена научная новизна и показана практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен анализ данных о строении глинистых минералов, его влиянии на реологические свойства керамических шликеров. Рассмотрены причины обменной способности глин в водных растворах, возникновения двойного электрического слоя на границе раздела «глинистая частица – вода». Показано, что при формовании керамических изделий литьем глинистых шликеров в гипсовые формы важным является получение подвижных устойчивых суспензий. С целью повышения текучести шликера при минимальном содержании воды используются электролиты. Выявлено, что изучение химического состава катионов на поверхности глинистых частиц и их влияние на обменные процессы при разжижении электролитами имеет практическое значение во всех областях, где используют глины.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования и характеристик сырьевых материалов. Определены химический, гранулометрический, минеральный состав глин трех минеральных групп. Используемые глины по химическому составу охватывают интервал от основного до кислого алюмосиликатного сырья, с различным содержанием красящих оксидов железа и титана (табл. 1).

Таблица 1 – 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 | 10,70 | 5,00 | 1,57 | 10,62 | 1,97 | 2,47 | 0,56 | 9,00 |
| | 63,69 | 11,76 | 5,49 | 1,73 | 11,67 | 2,16 | 2,71 | 0,62 | – |

Установлено, что глина «Веско-Прима» имеет каолинито-гидрослюдистый состав (табл. 2) и является высокодисперсной. Глина Нижне-Увельского месторождения содержит в основном каолинит и монтмориллонит и относится к среднедисперсной группе глинистого сырья. Глина Ярского месторождения является монтмориллонитовой и низкодисперсной.

Таблица 2 – 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 |
| Кварц | 11 | 26 | 25 |
| Прочие | 3 | 4 | 4 |

В третьей главе приведены данные рентгенофазового анализа глин в природном состоянии и после обжига в температурном интервале 950 – 1100 °С (табл. 3). В результате анализа дифрактограмм глин после обжига при 1100 °С установлено, что в каолинито-гидрослюдистой глине «Веско-Прима» наблюдается большее количество дифракционных максимумов, характерных для

муллита, чем в каолинито-монтмориллонитовой Нижне-Увельской глине, в то время как в Ярославской глине при данной температуре муллитовая фаза не обнаружена. Повышение температуры обжига образцов из Ярославской глины до 1000 °С к особым изменениям фазового состава не приводит, за исключением исчезновения на дифрактограммах пиков кальцита и появления гематита.

Таблица 3 – Минеральный состав глин после обжига

| Глина | В природном состоянии | Температура обжига, °С | | | |
|-----------------|---|---|--|--|--|
| | | 950 | 1000 | 1050 | 1100 |
| «Веско-Прима» | Каолинит Гидрослюда Кварц | Мусковит Кварц | Мусковит Кварц | Муллит Мусковит Кварц | Муллит Кварц |
| Нижне-Увельская | Каолинит Монтмориллонит Гидрослюда Кварц | Мусковит или обезвоженный монтмориллонит α -Fe ₂ O ₃ Кварц | Кварц α -Fe ₂ O ₃ | Муллит Кварц | Муллит Кварц |
| Ярская | Монтмориллонит Анортит Кальцит Кварц | Анортит Кварц α -Fe ₂ O ₃ | Анортит Кварц α -Fe ₂ O ₃ | Анортит Кварц α -Fe ₂ O ₃ | Анортит Кварц α -Fe ₂ O ₃ |

Таким образом, каолинито-гидрослюдистая глина интенсивно спекается в интервале температур от 900 до 1100 °С. Водопоглощение глины «Веско-Прима» при температуре 1100 °С составляет 0,8 %. Монтмориллонитовая Ярославская глина начинает спекаться при температуре 1050 °С, а при 1100 °С водопоглощение составляет 12,9 % (рис. 1).

Глинистые минералы обладают свойствами сорбировать некоторые катионы и превращать их в обменные, т. е. в ионы, способные обмениваться на другие катионы при взаимодействии в водном растворе. Состав и количество обменных катионов на поверхности глинистых минералов определяют процессы разжижения при введении электролитов. С этой целью исследован состав поверхности глинистых частиц методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

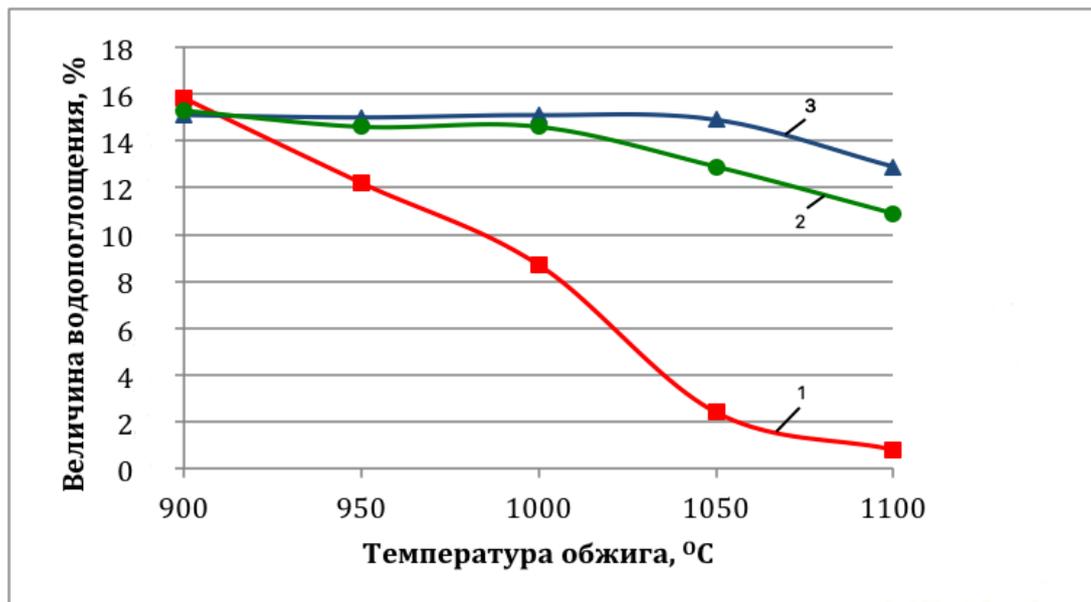


Рис. 1 – Изменение водопоглощения глинистых образцов от температуры обжига:

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

Анализ поверхности частиц каолинито-гидрослюдистой, каолинито-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой глины в слое толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ показывает присутствие атомов кремния, алюминия, кислорода, железа, кальция, натрия, калия. На рис. 2 приведены сравнительные данные по распределению атомов на поверхности и в объеме глинистых частиц. Установлено, что в приповерхностном слое находятся атомы кислорода, обеспечивающие поверхностную активность частиц: 66,0 ат. % у каолинито-гидрослюдистой глины «Веско-Прима», 65,7 ат. % – монтмориллонитовой Ярославской и 63,4 ат. % – каолинито-монтмориллонитовой Нижне-Увельской глины. 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 Ярославской. В поверхностном слое, вследствие большей дефектности и наличия сорбированных примесей, концентрация атомов кремния меньше, чем в объеме. Особенно легко адсорбируются поверхностью глиняных частиц гидроксильные ионы, обладающие большим магнитным моментом.

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.

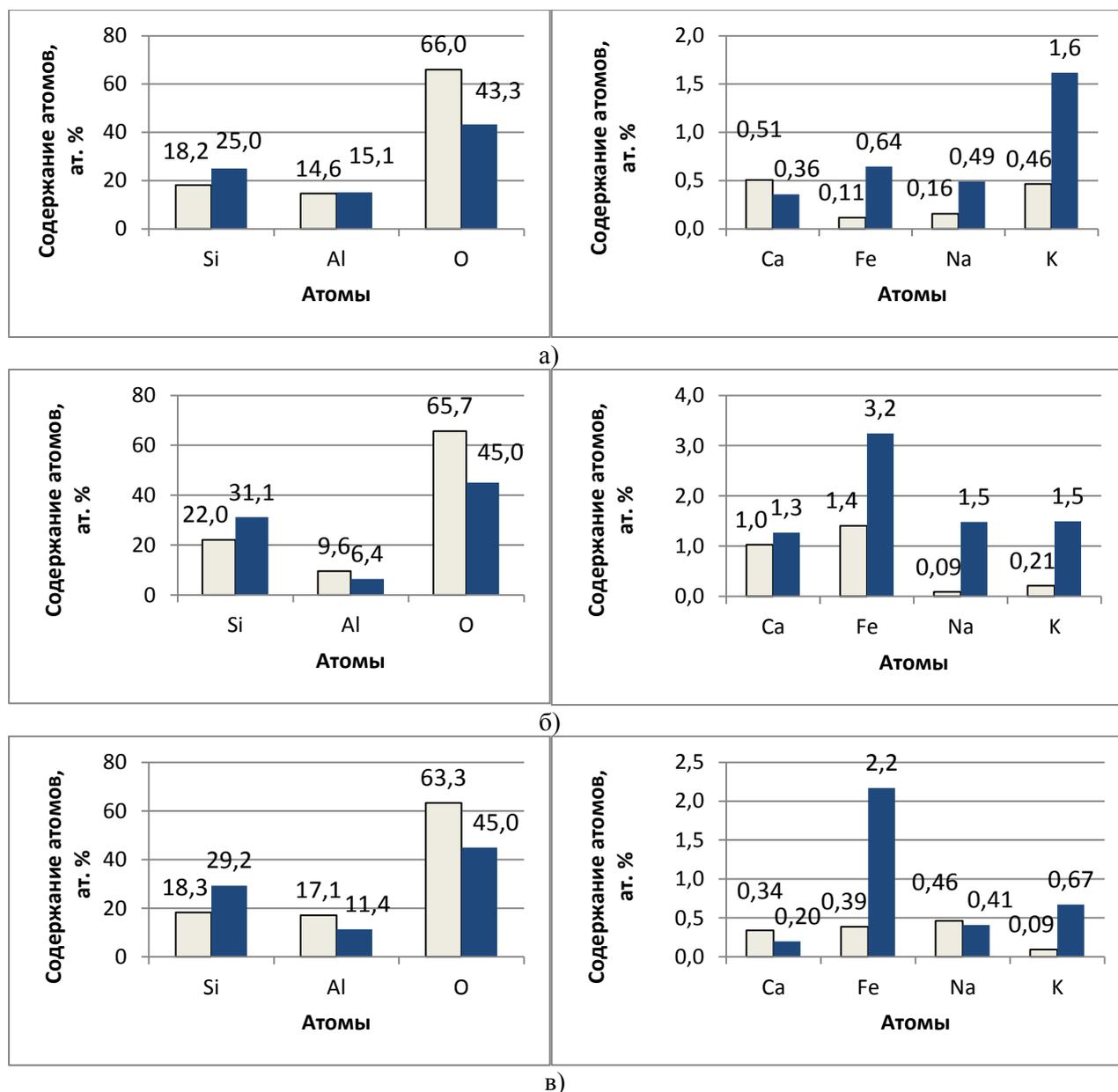


Рис. 2 – Химический состав глин на поверхности (□) и в объеме (■):
 а) каолинито-гидрослюдистая; б) монтмориллонитовая;
 в) каолинито-монтмориллонитовая

Поскольку энергия поглощения обменного катиона Ca^{2+} отрицательно заряженной поверхностью глинистой частицы значительно выше, чем катиона Na^+ , чем он ближе расположен к поверхности частицы и полнее нейтрализуется его заряд, тем труднее происходит обмен на катион Na^+ . Повышенная концентрация катионов Ca^{2+} на поверхности монтмориллонитовой глины

значительно затрудняет обмен на Na^+ электролита и соответствующий ему переход рыхлосвязанной воды из диффузного слоя в слой свободной воды, что не приводит к разжижению суспензии.

Нарушение (разрыв) связей является основным фактором обменной способности каолинистых глинистых минералов и только в незначительной степени обуславливает обменную способность минералов группы монтмориллонита, что вызывает изменение концентрации атомов на поверхности и в объеме глинистых частиц. 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.

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 образцов после обжига муллит в данной глине не образуется, а присутствует гематит. Концентрация атомов калия в объеме глинистой частицы больше, чем на ее 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.

Определение изменения структуры глинистых суспензий на разных стадиях процесса разжижения проводили с использованием ротационного вискозиметра «Reotest-2». Установлено, что до введения электролитов глинистые суспензии имеют реопексную структуру. 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 реопексно-тиксотропной структурой (рис. 3, точки на кривых 2, 2', 2''). 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 (рис. 3, точки на кривых 3, 3', 3'').

Таблица 4 – Составы экспериментальных шликеров (на сухое вещество)

| Состав | Содержание, мас. % | | | | |
|----------------------------------|--------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 этап | | | | | |
| 1. Глина Ярская | 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 Ярская | 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 |

Таблица 5 – 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, то же, 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, % | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| 6. Набор массы на поверхности гипсовой 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 |

На основании полученных результатов для опытно-промышленного изготовления шликера был выбран состав 5 (табл. 6). Изделия на основе данного

состава имели водопоглощение не более 4,0 % и открытую пористость не более 9,0 % при температуре обжига 1080 °С.

Таблица 6 – Свойства образцов после обжига при 1080 °С

| Состав | Водопоглощение, % | Открытая пористость, % | Кажущаяся плотность, г/см ³ | Общая усадка, % |
|--------|----------------------|---------------------------|---|--------------------|
| 1 | 3,5 | 7,9 | 2,26 | 12,8 |
| 2 | 4,4 | 9,4 | 2,14 | 12,4 |
| 3 | 4,8 | 10,1 | 2,11 | 12,1 |
| 4 | 4,4 | 9,4 | 2,14 | 12,3 |
| 5 | 3,7 | 8,2 | 2,21 | 14,3 |

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 наименьший коэффициент загустеваемости – 1,49, высокие значения набора массы на поверхности гипсовой формы за 50 мин – 0,73 г/см² и фильтрационной способности шликера за 30 мин – 7,5 мл (табл. 7).

Таблица 7 – Свойства шликеров в зависимости от типа электролита

| Тип | Состав электролита | Концентрация, % | Плотность, г/см ³ | Коэффициент загустеваемости | Набор массы, г/см ² | Водоотдача, мл |
|-----|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 1 | Na ₂ SiO ₃ | 0,4 | 1,57 | 1,70 | 0,67 | 5,3 |
| 2 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,58 | 1,68 | 0,75 | 5,7 |
| | Na ₂ CO ₃ | 0,1 | | | | |
| 3 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 1,66 | 0,58 | 5,0 |
| | ПАН | 0,1 | | | | |
| 4 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 1,49 | 0,73 | 7,5 |
| | УЩР | 0,1 | | | | |
| 5 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 1,93 | 0,71 | 5,6 |
| | LITHOPIX AS 21 | 0,1 | | | | |
| 6 | Na ₂ SiO ₃ | 0,3 | 1,57 | 1,73 | 0,69 | 5,0 |
| | УЩР | 0,06 | | | | |
| | LITHOPIX AS 21 | 0,04 | | | | |

Опытно-промышленную проверку получения разработанного состава керамического шликера проводили в производственных условиях ОАО «Керамика», г. Глазов (табл. 8).

Таблица 8 – Состав опытно-промышленного керамического шликера (на сухое вещество)

| Сырьевой компонент | Содержание, мас. % |
|--|--------------------|
| 1 этап | |
| 1. Глина Ярская | 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 Ярская | 22,6 |
| 2. Глина Нижне-Увельская | 22,0 |
| 3. Глина «Веско-Прима» | 10,0 |
| 4. Комплексный электролит, сверх 100 % | 0,4 |

Подготовку шликера осуществляли по технологической схеме, в которую были внесены изменения с целью сокращения времени помола (рис. 4). Предварительное измельчение боя изделий, увеличение подачи Ярской глины на первом этапе как мельничной добавки, введение электролитов с материалами на втором этапе, а не после завершения помола – все это позволило сократить общее время приготовления шликера в 3 раза с 25 до 8 ч. Влажность шликера составила 47,2 %, плотность шликера – 1,49 г/см³, коэффициент загустеваемости – 1,75, остаток на сите № 0063 – 0,12 %. Керамические штофы, отлитые из шликера с добавкой комплексного электролита, были получены без видимых дефектов. Оптимальное время для формования, при котором достигалась заданная толщина изделия, составило 45 мин вместо 1 часа.

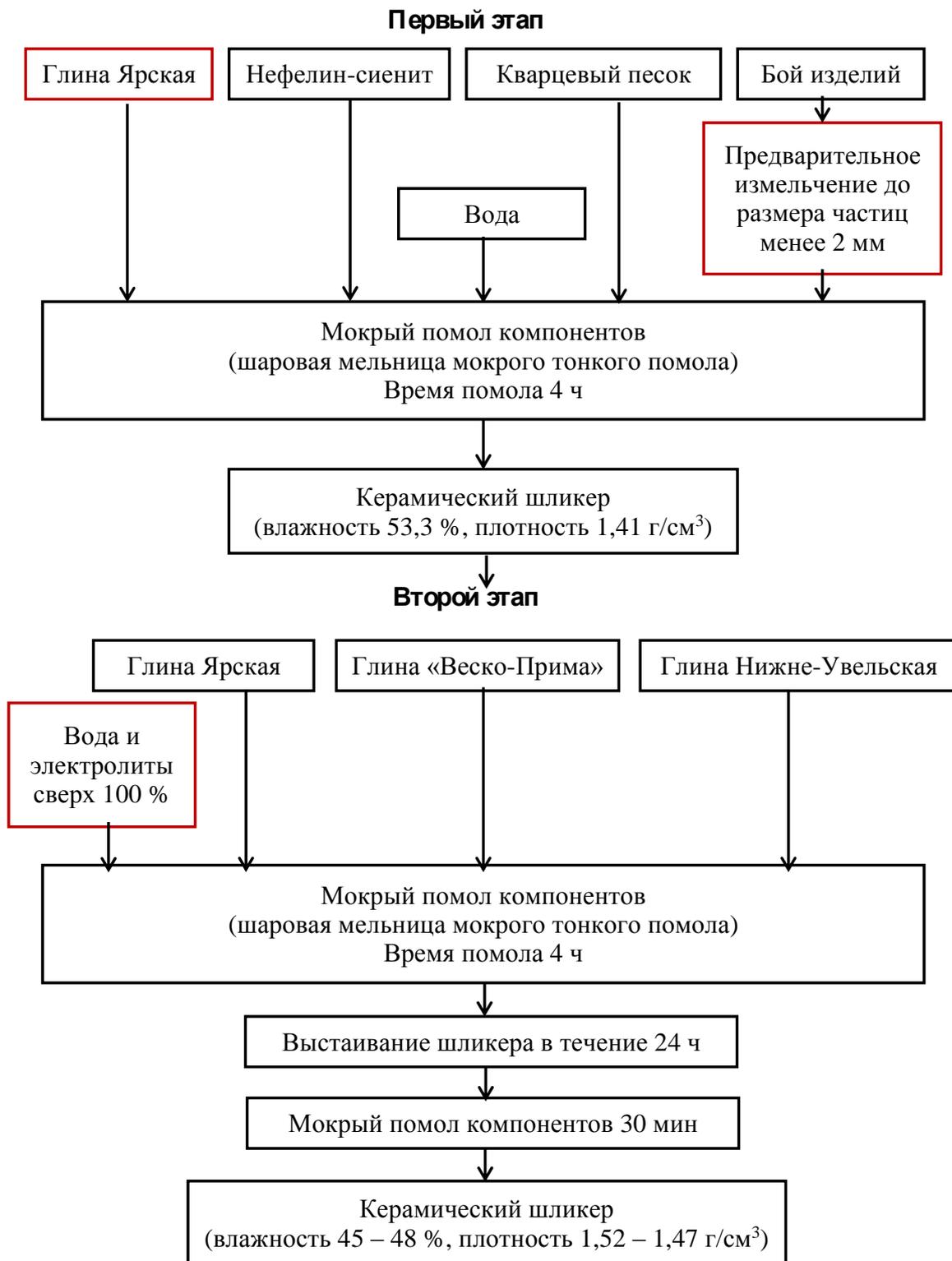


Рис. 4 – Технологическая схема производства керамического шликера на ОАО «Керамика» (г. Глазов)

После сушки изделия обжигали на утиль при температуре 850 °С, после чего на внутреннюю и внешнюю поверхности наносили глазурь методом распыления и окунания. Затем обжигали при температуре 940 °С (температура

обжига заводского состава) и 1060 °С. После обжига дефекты глазурного покрытия не наблюдались. Керамические свойства опытно-промышленных изделий после термообработки представлены в табл. 9, в которой для сравнения также приведены параметры заводских изделий.

Таблица 9 – Свойства керамических изделий

| Температура обжига, °С | Усадка, % | | Водопоглощение, % | Внутренний диаметр горла, мм | Толщина изделия, мм |
|------------------------------------|-----------|-------|-------------------|------------------------------|---------------------|
| | Огневая | Общая | | | |
| Опытно-промышленные изделия | | | | | |
| 850 | 0,4 | 6,6 | 23,0 | 19,1 | 5,3 |
| 940 | 2,3 | 8,7 | 15,8 | 18,5 | 4,7 |
| 1060 | 8,1 | 14,3 | 2,2 | 17,3 | 4,2 |
| Заводские изделия | | | | | |
| 850 | 0,4 | 7,7 | – | – | – |
| 940 | 2,9 | 10,2 | 4,0 | 18,0 | 4,4 |

Установлено, что применение на ОАО «Керамика» разработанного состава шликера с содержанием 60 – 70 % местной каолинито-монтмориллонитовой глины Нижне-Увельского месторождения вместо импортной каолинито-гидрослюдистой глины «Веско-Прима» позволило получить керамические изделия с водопоглощением 2,2 %, общей усадкой 14,3 % (температура обжига 1060 °С) и снизить расходы на сырьевые материалы на 264,5 руб./м³ шликера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

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 слоя в слой свободной воды, что не приводит к разжижению суспензии.

Концентрация атомов калия в объеме глинистой частицы больше, чем на ее 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 электролитов соответствует структуре, в которой отсутствует реопексный характер 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. Опытнo-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.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству майоликовых изделий методом шликерного литья в гипсовые формы для различных регионов РФ, а также в учебный процесс при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Turlova, O. V.** Physical-chemical properties of ceramic mix using Nizhneuvell'skoe clay / **O. V. Turlova (O. V. Yakovleva)**, I. D. Kashcheev // Glass and ceramics. – 2010. – Vol. 67. – P. 173 – 175. (0,19 п. л./0,1 п. л.) (Scopus).

2. **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. (0,19 п.л./0,1 п.л.) (Scopus).

3. **Турлова, О. В.** Влияние «Литопласт М» в комплексном разжижителе на свойства глинистых суспензий / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. В. Кормина, С. В. Маркова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 1 – 2. – С. 45 – 48. (0,25 п. л./0,15 п. л.).

4. **Турлова, О. В.** Применение пластификаторов серии «Литопласт М» в керамической промышленности / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. В. Кормина, С. В. Маркова // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 32 – 33. (0,13 п. л./0,1 п. л.).

5. **Турлова, О. В.** Вторичные минеральные ресурсы как перспективное сырье для керамической отрасли / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, Т. А. Ногина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 11 – 12. – С. 41 – 43. (0,19 п. л./0,15 п. л.).

6. **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. (0,19 п.л./0,1 п.л.) (Scopus).

7. **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. – Vol. 72. – P. 64 – 67. (0,25 п. л./0,15 п. л.) (Scopus).

Публикации в других научных изданиях:

8. **Турлова, О. В.** Технологические свойства Ярославской глины месторождения Удмуртии / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, Н. С. Зудина, А. И. Сивухина // Строительство и образование : сб. науч. тр. – Екатеринбург : ФГАОУ ВПО УрФУ, 2010. – № 13. – С. 154 – 155. (0,1 п. л./0,05 п. л.).

9. **Турлова, О. В.** Влияние добавок на процесс влагоотдачи керамического шликера / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. Д. Кашеев, Н. С. Зудина, О. А. Лебедева, Е. А. Кожевникова // Строительство и образование : сб. науч.

тр. – Екатеринбург : ФГАОУ ВПО УрФУ, 2010. – № 13. – С. 155 – 157. (0,19 п. л./0,1 п. л.).

10. **Турлова, О. В.** Влияние комплексных добавок «Литопласт М» на реологические свойства керамических суспензий / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. В. Кормина, С. В. Маркова // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011) : труды III Междунар. науч.-практ. конф. и специализир. выставки. – Новосибирск : Нонпарель, 2011. – С. 87. (0,1 п. л./0,05 п. л.).

11. **Турлова, О. В.** Влияние добавок «Литопласт М» на пластические свойства глиняных масс / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. В. Кормина, С. В. Маркова // Инновационные материалы и технологии : сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – Белгород : Изд-во БГТУ, 2011. – Ч. 3. – С. 85 – 87. (0,19 п. л./0,1 п. л.).

12. **Турлова, О. В.** Пластификаторы нового поколения для керамической промышленности / **О. В. Турлова (О. В. Яковлева)**, И. В. Кормина, С. В. Маркова, Е. О. Русинова // Инновации в материаловедении и металлургии : материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 191 – 193. (0,19 п. л./0,1 п. л.).