

УДК 666.646

І.В. Солоха, М.Г. Пона, З.І. Боровець, Л.С. Кучарська
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛІКЕРІВ ІЗ ГЛИН РІЗНОГО МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ

© Солоха І., Пона М., Боровець З., Кучарська Л., 2013

Подано експериментальні дослідження регулювання реологічних властивостей шлікерів за допомогою використання до глин добавок мінеральних і організовмісних електролітів у технології кераміки.

Ключові слова: кераміка, електроліти, реологія, в'язкість, шлікер.

The experimental researches of regulation of rheology properties of clay mixture by using to clays the additives of mineral and organiccontained electrolytes in ceramics technology are given.

Key words: ceramics, electrolytes, rheology, viscosity, clay mixture.

Постановка проблеми. Впровадження сучасних технологій формування керамічних виробів шлікерним литвом, зокрема формування виробів у полімерних формах, а також необхідність підвищення якості продукції визначають нові вимоги до ливарних шлікерних мас.

Сьогодні в Україні як понижувачі в'язкості шлікерів використовують переважно: соду, розчинне рідке скло і поліфосфати натрію. Використання цих речовин здебільшого не дає бажаних результатів в одержанні шлікерів з заданими реологічними властивостями. Ці хімічні препарати дають вузький інтервал розрідження, сповільнюють фільтрацію, ускладнюють відокремлення відливок від форм. Крім того, якість шлікера, який приготовлений із застосуванням цих розріджувальних речовин, значною мірою залежать від якості сировини, яку використовуємо, її хімічного, мінералогічного і гранулометричного складу, наявності водорозчинних солей, залишкових електролітів і характеру обмінних іонів [1].

Одним із ефективних методів покращення властивостей шлікерних мас для литва є оптимізація складів мас і добавок електролітів з урахуванням структурно-механічних і деформаційних характеристик глинистих порід, які використовують як основні сировини [2].

Дослідження, направлені на розроблення технології використання розріджувачів, які дають змогу значно покращити реологічні властивості керамічних шлікерів із глинистих порід різного мінералогічного складу і мас на їх основі, є актуальним питанням.

Аналіз досліджень та публікацій. В'язкість глинистої суспензії або керамічного шлікера набула великого промислового значення у технології литва. Для отримання якісної відливки в

гіпсовій формі необхідно використовувати шлікер мінімальної в'язкості з максимальним вмістом твердої фази. Шлікер з оптимальними реологічними властивостями забезпечує повне заповнення гіпсової форми, дає швидкий набір маси на її стінках. В'язкість шлікеру регулюється співвідношенням твердої та рідкої фаз, характером введених додатків, температурою. Для забезпечення можливо більшого діапазону мінімальної в'язкості шлікеру і стабілізації властивостей до нього додають електроліти. Основне технічне завдання під час розрідження глинистої суспензії полягає в отриманні шлікера достатньої густини і в'язкості за високої його рухомості та найменшому тіксотропному загусненню.

Вибираючи електроліти для розрідження, надають перевагу речовинам, які не тільки показують найменше значення в'язкості на кривій розрідження, але і забезпечують ширший інтервал ефективного розрідження, значною мірою усуваючи вплив випадкових відхилень параметрів технологічного процесу або значних коливань показників властивостей вихідної сировини. Для того, щоб говорити про якість шлікера і оптимальну кількість електроліту необхідно, крім в'язкості шлікера, враховувати такі показники, як загуснення, швидкість набору маси, залишкову вологість і міцність відливки, а також технологічні характеристики – якість поверхні відливки, її зсідання і легкість відокремлення від форми.

Як дефлокулянти, або розріджувальні електроліти, окрім традиційних – рідкого скла і соди, можуть також бути використані дубильний екстракт, танін, пірофосфатнокислий натрій, лігносульфонат натрію [2, 3]. Розрідженню шлікера також сприяють дисоційовані аніони органічних поверхнево-активних речовин, які витісняють молекулу води з гідратних оболонок глинистих частинок. Застосування електролітів вивільняє значну кількість дифузійної води і переводить її у вільну воду. Це підвищує рухливість, текучість та забезпечує належні ливарні властивості шлікера за пониженої вологості. Найкращі відливки отримують, використовуючи шлікери найменшої в'язкості і вологості. У ділянці максимальної текучості отримують відливки найбільшої густини. Вимоги до шлікерів змінюються залежно від способу відливки виробів.

У цей час відсутні дані комплексного використання органовмісних і мінеральних добавок для розрідження глинистих порід українських родовищ і одержання шлікерів на їх основі з стабільними властивостями.

Мета роботи: вивчення впливу мінеральних і органовмісних розріджувачів на реологічні властивості шлікерів із глин українських родовищ і мас на їх основі та дослідження властивостей одержаних виробів.

Результати досліджень. У роботі досліджувались органовмісні розріджувачі – гумінатний препарат і полікарбонова кислота, порівняно з традиційними розріджувачами – содою та рідким склом. Вказані розріджувачі вводились у глинисті суспензії за таких значень вологості: глина “Керамік” – 60 %, каолін глухівецький м/з – 45 %, каолін дубрівський – 35 %. Добавки розріджувачів становили від 0,01 до 0,35 % від маси сухої глини. Глинисті суспензії готувались помелом вихідних порід за вказаних вологостей до повного проходження через сито № 0,315.

Результати визначення текучості глинистих суспензій, які містять різний процентний вміст розріджувачів, наведені на рис. 1. Аналіз кривих текучості суспензії через 30 с, визначених на віскозиметрі Енглера, показує їх різний характер, який обумовлений різним хіміко-мінералогічним і гранулометричним складом. Так добавка рідкого скла до глинистих шлікерів на основі всіх глин веде до значного пониження в'язкості в інтервалі концентрацій рідкого скла 0,08 до 0,13 %. У цьому разі для шлікера на основі глини “Керамік” концентрації рідкого скла від 0,1 до 0,13 % зменшують в'язкість суспензії в 2,8 разу, каоліну глухівецького – у 5,4 разу і каоліну дубрівського – у 3,1 разу. Найкращою текучістю в системі “глинистий шлікер – рідке скло” характеризуються суспензії на основі глини керамік та глухівецького каоліну.

Добавка соди до дослідних мас обумовлює її розріджувальну дію в значно ширшому інтервалі концентрацій. Досягнення оптимальної технологічної текучості шлікерів з різних глин (менше 8 с) забезпечується для дубрівського каоліну за вмісту соди 0,15 %, глини “Керамік” – 0,18 %, глухівецького каоліну – 0,25 %. Вищий вміст соди в шлікері на основі глухівецького каоліну очевидно пов'язаний з впливом залишкових реагентів за його мокрого збагачення.

Аналіз кривих зміни в'язкості шлікерів з добавкою гумінатного препарату (ГП) показує, що зі збільшенням вмісту гумінатного препарату в'язкість шлікерів зменшується повільніше порівняно з іншими розріджувачами. Добавка гумінатного препарату знижує в'язкість шлікерів із глинистих порід до оптимального рівня у такому разі: глина "Керамік" (0,05 %) > каолін дубрівський (0,06 %) > каолін глухівецький (0,095 %). Для досягнення текучості 8 с дослідних суспензій з добавкою полікарбонатової кислоти (ПКК) її вміст, порівняно з рідким склом і содою, є у 2–3 рази меншим. Ефективність дії полікарбонатової кислоти проявляється в ряді: глина "Керамік" (0,03 %) > каолін дубрівський (0,045 %) > каолін глухівецький (0,06 %). Отже, найкраща розріджувальна дія за найменшої концентрації для шлікерів з глин різного мінералогічного складу проявляється під час використання препарату полікарбонатних кислот.

Електроліти різної хімічної природи істотно впливають на показники тіксоотропного загуснення дослідних шлікерів, серед яких найбільша схильність до тіксоотропії характерна для глухівецького каоліну. В середньому досліджувані електроліти зменшують коефіцієнт загуснення у 1,8–2,3 разу. Мінімальне значення коефіцієнта загуснення досягається для глини "Керамік" під час використання полікарбонатової кислоти, для каоліну глухівецького – гумінатного препарату і для каоліну дубрівського – рідкого скла. Оптимальним є введення до шлікерів гумінатного препарату в кількості 0,05–0,1 % від маси сухої глини. За ефективністю дії на зниження в'язкості шлікерів він поступається полікарбонатній кислоті, оптимальний вміст якої перебуває у межах 0,03–0,06 %.

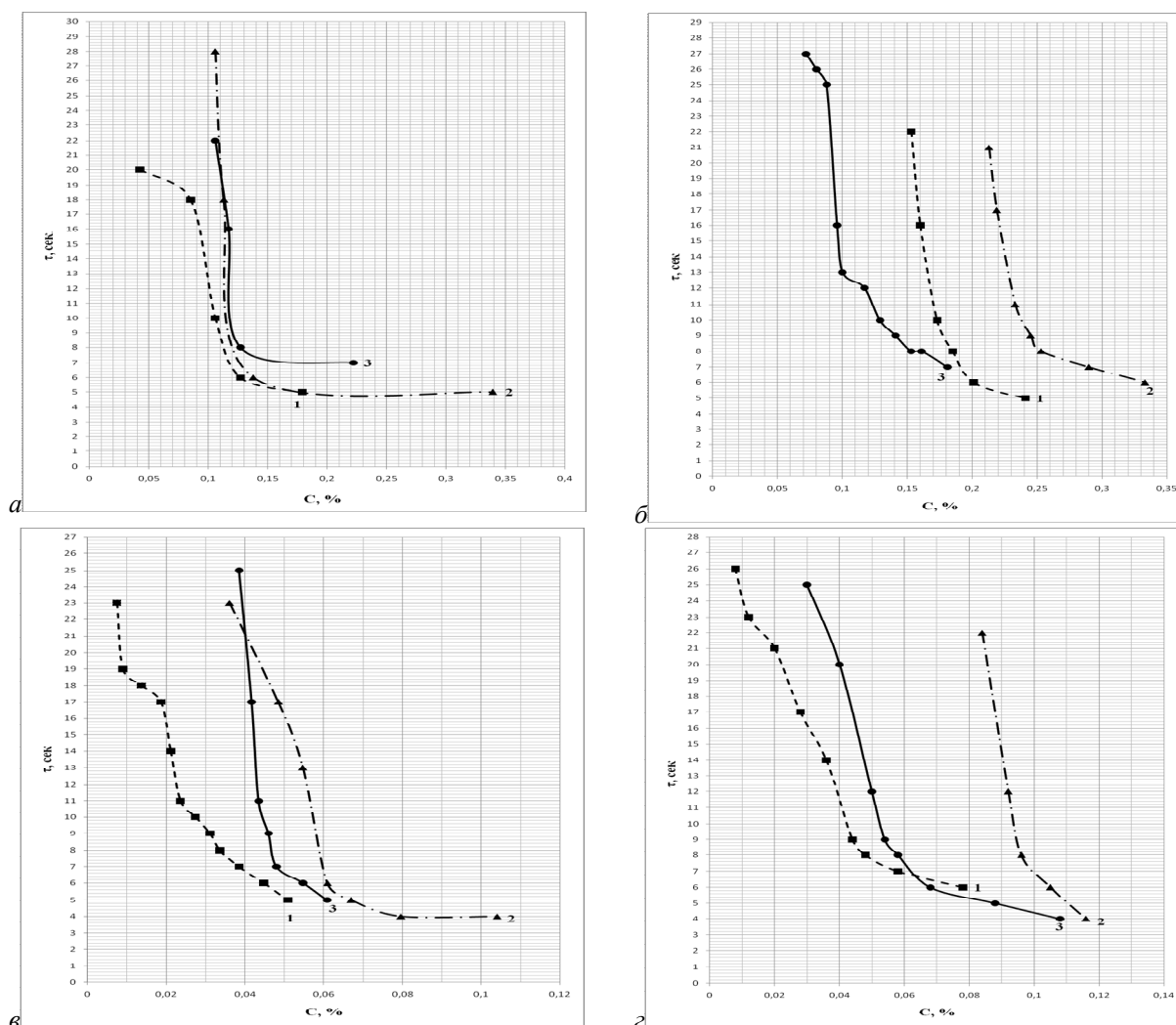


Рис.1. Вплив добавок рідкого скла (а), соди (б), полікарбонатової кислоти (в), гумінатного препарату (г) на в'язкість глинистих порід (1 – глина "Керамік" ($W=60\%$); 2 – каолін глухівецький ($W=45\%$); 3 – каолін дубрівський ($W=35\%$))

У табл. 1 приведені результати досліджень впливу електролітів на технологічні властивості мас на основі досліджуваних глин і фізичні властивості зразків, одержаних із шлікеру оптимальної в'язкості. Випал зразків проводили в електричній печі за температури 950 °С.

Із результатів досліджень бачимо, що кожний з електролітів сповна впливає на швидкість набору черепка та повітряне зсідання відформованих зразків. Так під час додавання соди до шлікерів на основі глини “Керамік” швидкість набору маси гіпсовою формою залишається практично незмінною, водночас як для глухівецького каоліну вона збільшується на 7,4 %, а для дубрівського каоліну на 28,6 %. Рідке скло, полікарбонова кислота і гумінатний препарат забезпечують збільшення набору черепка в середньому на 25 % і зменшення повітряного зсідання на 0,2 – 0,6 %. Водопоглинання випалених зразків з вмістом електролітів зменшується незначно порівняно із зразками з чистих глинистих порід і становить 0,5 – 3 % залежно від виду електроліту і глинистої породи. Зменшення водопоглинання супроводжується відповідним зменшенням загальної пористості на 2,5 % і зростання густини випалених зразків.

Таблиця 1

Вплив електролітів на коефіцієнт загуснення шлікера із дослідних глинистих порід

Глиниста порода	Шлікер без електроліту	Шлікер з добавкою електроліту							
		рідкого скла		соди		ПКК		ГП	
	К _{заг}	вміст мас. %	К _{заг}	вміст мас. %	К _{заг}	вміст мас. %	К _{заг}	вміст мас. %	К _{заг}
Глина “Керамік” (W= 60%)	2,1	0,127	1,17	0,185	1,14	0,034	1,15	0,048	1,24
Каолін глухівецький (W=45%)	2,9	0,127	1,5	0,253	1,3	0,061	1,25	0,096	1,13
Каолін дубрівський (W=35%)	2,2	0,127	1,2	0,161	1,17	0,046	1,16	0,058	1,2

Приведені в табл. 2 результати визначення властивостей випалених зразків підтверджують вагомий вплив як природи електроліту, так і мінералогічного складу глинистих матеріалів на характер спікання мас у разі випалу. Зменшення водопоглинання на 0,5–3,0 % дає підстави стверджувати про формування на стадії литва одноріднішої та щільнішої структури відливки під час додавання в масу електролітів.

Таблиця 2

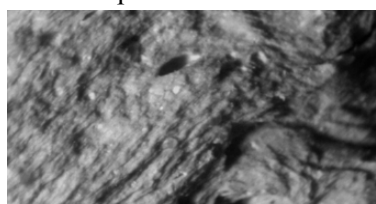
Вплив електроліту на технологічні властивості глинистих порід

№ з/п	Глиниста порода	Добавка	Набір черепка, г/см ² ·хв.	Температура випалу 950 °С		
				водовби- рання, %	густина зразка, г/см ³	пористість, %
1	Глина керамік (W = 60 %)	–	0,009	20,1	1,60	32,1
2		рідке скло	0,012	19,6	1,61	31,6
3		сода	0,009	17,1	1,76	29,9
4		ПКК	0,013	18,7	1,62	30,4
5		ГП	0,013	17,6	1,7	29,8
6	Каолін глухівецький (W = 45 %)	–	0,025	40,1	1,22	51,4
7		рідке скло	0,031	39,7	1,25	49,5
8		сода	0,027	38,7	1,27	49,0
9		ПКК	0,025	37,2	1,29	48,1
10		ГП	0,031	41,9	1,26	49,5

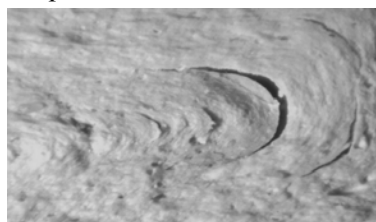
11	Каолін дубрівський (W = 35 %)	–	0,020	27,1	1,51	41,4
12		рідке скло	0,036	26,5	1,52	40,3
13		сода	0,028	24,2	1,5	38,2
14		ПКК	0,034	25,0	1,56	37,1
15		ГП	0,038	25,7	1,54	39,6

Оскільки фізико-механічні показники керамічних виробів визначаються не тільки кераміко-технологічними властивостями шлікерів, але і розміром пор та їх розподілом в черепку, тому для розуміння залежності властивостей матеріалу від виду розріджувача велике значення має вивчення їх мікроструктури. В зв'язку з цим були виконані мікроскопічні дослідження зразків із досліджуваних глинистих порід з вмістом різних розріджувачів (рис. 2).

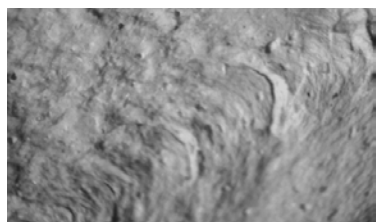
Глина керамік



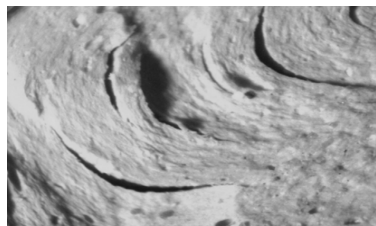
а – рідке скло



б – сода

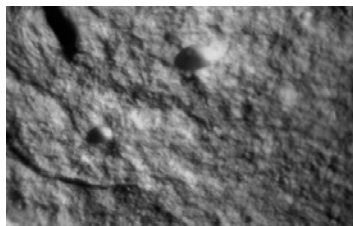
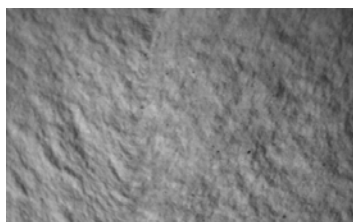
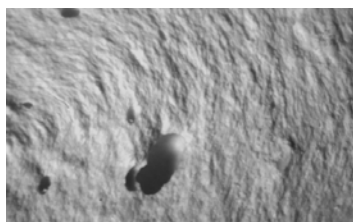
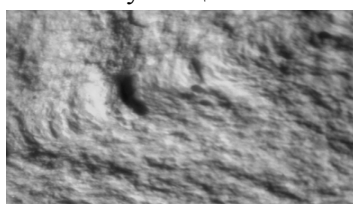


в – полікарбонова кислота



г – гумінатний препарат

Каолін глухівський



Каолін дубрівський

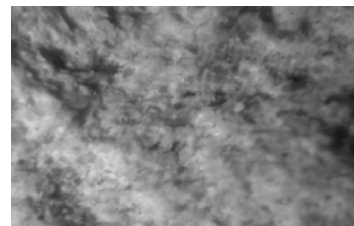
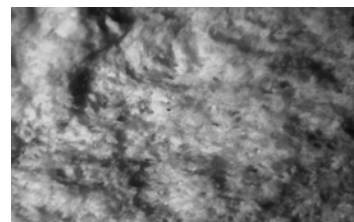
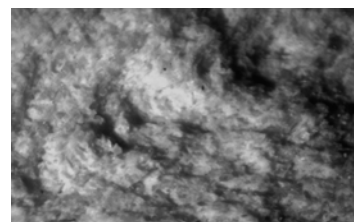
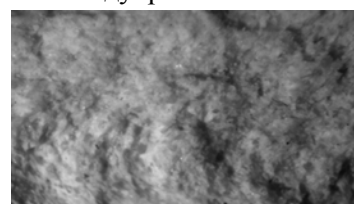


Рис. 2. Мікроструктура керамічного черепка із глинистих порід з різними розріджувачами ($\times 30$)

На мікрофотографіях, одержаних за допомогою оптичного мікроскопу і приставки 1.3 Megapixel CMOS Digital Microscope з поверхні сколу керамічних балок після випалу в електричній печі за температури 950 °С, показані зображення їх структури (рис. 2). Із рис. 2 бачимо, що відформовані балочки відрізняються наявністю пор, шаруватістю текстури відливки. Для балочок, одержаних з використанням як розріджувача, соду, характерним є більша шаруватість текстури

черепка з включенням крупних свилеподібних пор, які сформувались в процесі шлікерного формування зразків. Характерним також є цей тип текстури для зразків із глини “Керамік” з додатком гумінатного препарату. Меншою шаруватістю структури характеризуються зразки з додаванням рідкого скла і Na-солі полікарбонОВОЇ кислоти. У разі використання як розріджувач глинистих порід полікарбонОВОЇ кислоти, структура черепка дослідних зразків є найодноріднішою з незначною шаруватістю.

Загалом розріджувачі полікарбонОВА кислота і гумінатний препарат покращують технологічні властивості шлікерів і підвищують фізичні властивості випалених зразків.

Висновок. Отже, найефективнішим розріджувачем шлікерів із досліджуваних глинистих порід є: полікарбонОВА кислота > гумінатний препарат > рідке скло > сода. У подальших дослідженнях, з врахуванням вартості розріджувачів і ефективності їх дії, перспективним є використання для розрідження керамічних мас комплексного розріджувача ПКК + рідке скло + сода.

1. Галабутская Е.А. “Система глина – вода”. Учебное пособие по спецкурсу технологии керамики для студентов химико-технологического факультета. – Львов, 1962. 2. Гальперина М. Г., Кольшикина Н. В. Исследование реологических свойств глинистых шликеров. – В. сб.: Исследование по разработке новых составов масс, глазурей и красителей. – М.: Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики, 1983. – Вып. 53. – с. 5 – 16. 3. Дубинина Е. С. “Разработка составов и технологии хозяйственно-бытового фарфора на основе природного сырья Республики Казахстан”: автореф. РК. Шымкент, 2010. – 21 с.