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 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «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, заведующий кафедрой «Физика»;

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 термомагнитной обработки

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «13» июня 2019 г. в 15 ^{00} ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» 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», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=289105.

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 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 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.

3. Установлены закономерности изменения характера течения суспензий на основе глин разного минерального состав 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/см^2, 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 MK. 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».

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: 6 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, из них 2 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science и 6 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 (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав глин

Глина	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	$\Delta m_{прк}$
«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 (таблица 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 (таблица 3). В результате анализа дифрактограмм глин после обжига при 1100 °С установлено, что наибольшее количество дифракционных максимумов характерных для муллита наблюдается в каолинито-гидрослюдистой глине

«Веско-Прима», чем в каолинито-монтмориллонитовой Нижне-Увельской глине. В то время как в Ярской глине при данной температуре муллитовая фаза не обнаружена. Повышение температуры обжига образцов из Ярской 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_2O_3 Кварц	Кварц α-Fe_2O_3	Муллит Кварц	Муллит Кварц
Ярская	Монтмориллонит Анортит Кальцит Кварц	Анортит Кварц α-Fe_2O_3	Анортит Кварц α-Fe_2O_3	Анортит Кварц α-Fe_2O_3	Анортит Кварц α-Fe_2O_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 Ярская глина начинает спекаться при температуре 1050 °С, а при 1100 °С водопоглощение составляет 12,9 % (рисунок 1).

Глинистые минералы обладают свойствами сорбировать некоторые катионы и превращать их в обменные, то есть 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.

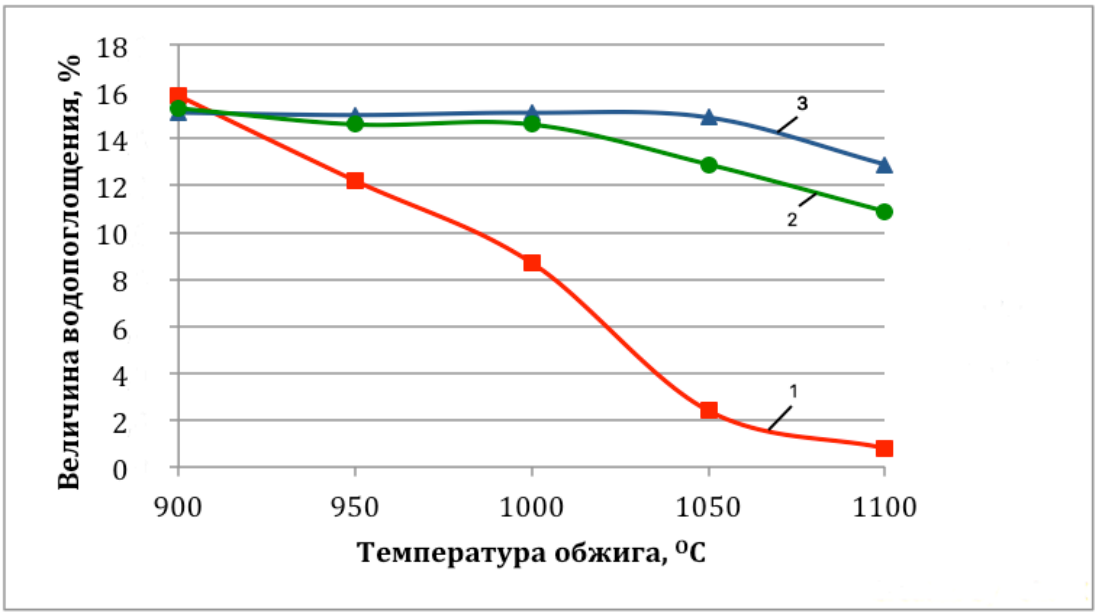

Рисунок 1 – Изменение водопоглощения глинистых образцов от температуры обжига:
1 – каолинито-гидрослюдистая; 2 – каолинито-монтмориллонитовая; 3 – монтмориллонитовая

Анализ поверхности частиц каолинито-гидрослюдистой, каолинито-монтмориллонитовой и монтмориллонитовой глины в слое толщиной ~ 50 Å показывает присутствие атомов кремния, алюминия, кислорода, железа, кальция, натрия, калия. На рисунке 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 Ярской 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 Ярской. 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.

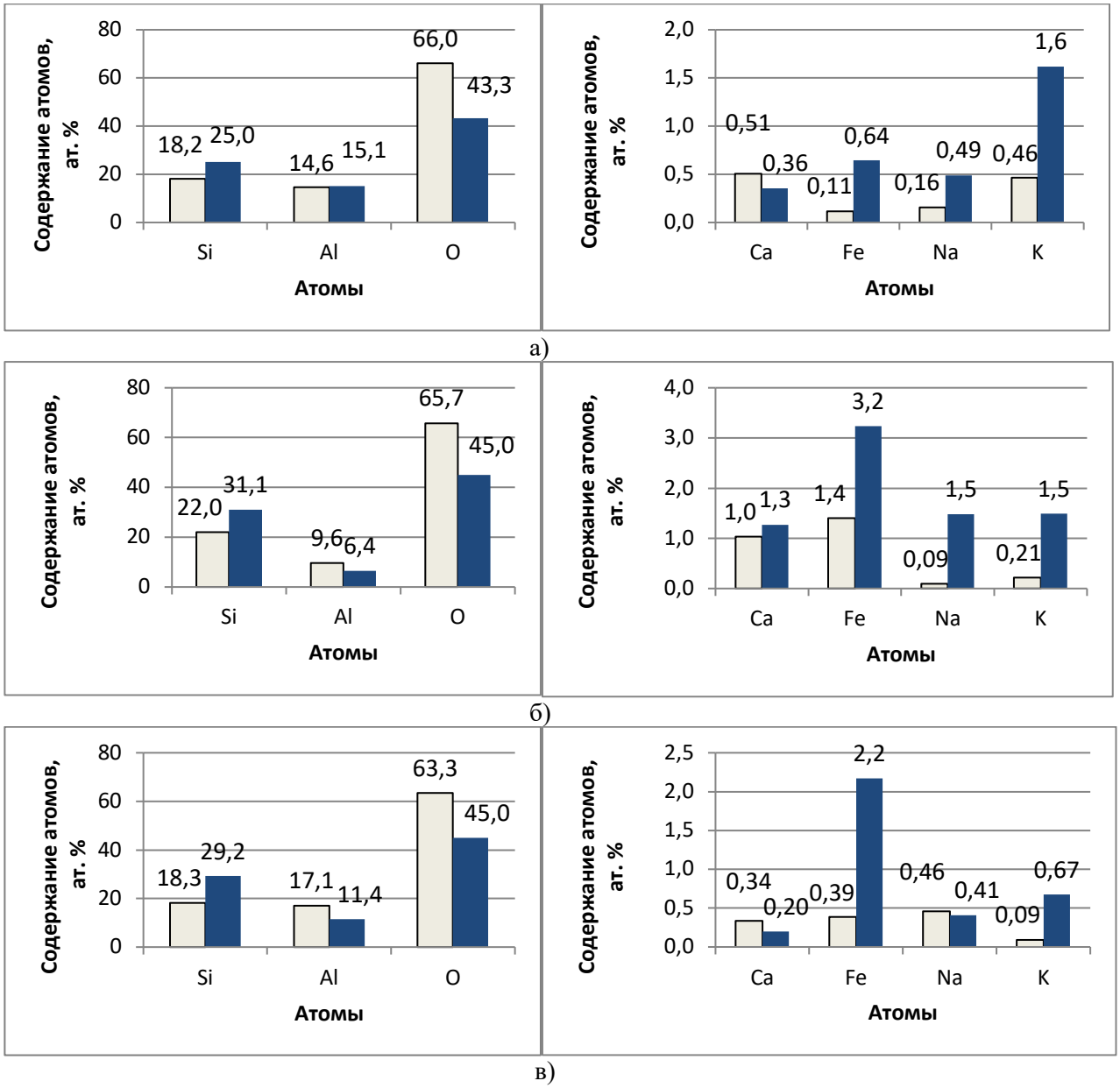

Рисунок 2 – Химический состав глин на поверхности (▭) и в объеме (▬):
а) каолинито-гидрослюдистая; б) монтмориллонитовая;
в) каолинито-монтмориллонитовая

Поскольку энергия поглощения обменного катиона Ca^{2+} отрицательно заряженной поверхностью глинистой частицы значительно выше, чем катиона Na^{+}, 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 в слой свободной воды, что не приводит к разжижению суспензии.

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

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 (рисунок 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 (рисунок 3, точки на кривых 3, 3′, 3″). Оптимальное содержание электролитов соответствует структуре, в которой отсутствует реопексный характер ее восстановления, а дилатантный еще не появился.

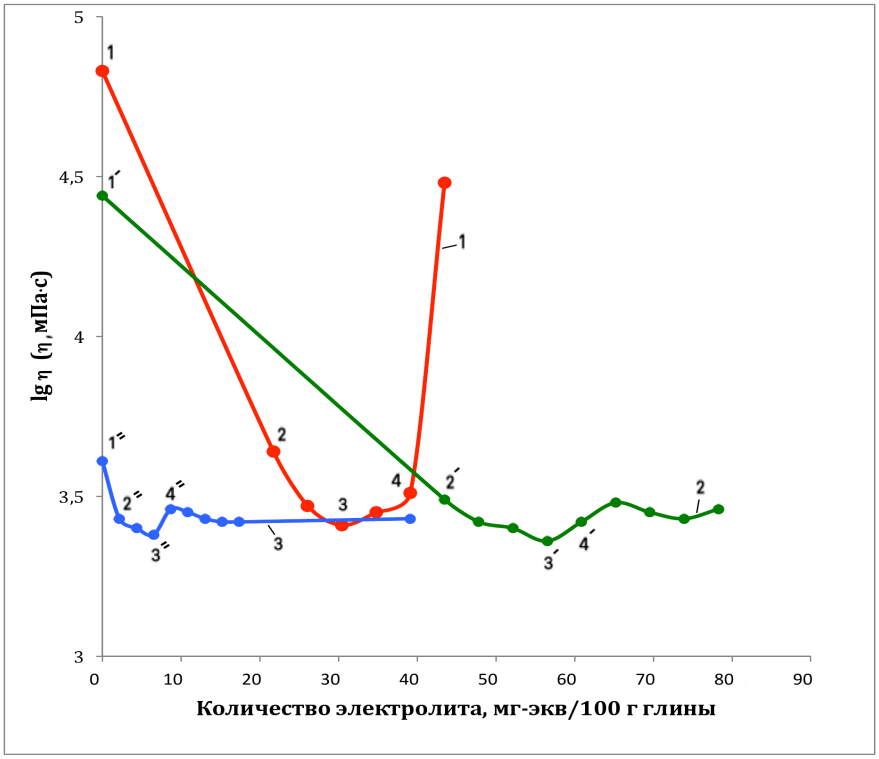

Рисунок 3 – Кривые разжижения глинистых суспензий:
1 – каолинито-гидрослюдистая; 2 – каолинито-монтмориллонитовая;
3 – монтмориллонитовая

Четвёртая глава посвящена разработке составов и технологии изготовления экспериментальных керамических шликеров при введении Нижне-Увельской глины вместо «Веско-Прима». За основу разработок были приняты существующие технологические параметры производства изделий методом шликерного литья: водопоглощение керамических изделий должно быть не более 4,0 %, общая усадка при температуре обжига 1080 °С не более 14,0 %. Составы экспериментальных шликеров и полученные свойства приведены в таблицах 4 и 5. Введение в состав Нижне-Увельской глины вместо «Веско-Прима» от 13,5 до 22,0 % позволяет получить шликеры, в которых изменяется коэффициент загустеваемости от 5,3 до 1,4. Замена Ярской глины на Нижне-Увельскую в составе керамического шликера не снижает качество изделий после сушки и обжига.

Таблица 4 – Составы экспериментальных шликеров (на сухое вещество)

Состав	Содержание, мас. %				
1 этап	1	2	3	4	5
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, 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, %	0,2	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 (таблица 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/см^2 и фильтрационной способности шликера за 30 мин – 7,5 мл (таблица 7).

Таблица 7 – Свойства шликеров в зависимости от типа электролита

Тип	Состав электролита	Концен-трация, %	Плотность, г/см^3	Коэффициент загустеваемости	Набор массы, г/см^2	Водо-отдача, мл
1	Na_2SiO_3	0,4	1,57	1,70	0,67	5,3
2	Na_2SiO_3	0,3	1,58	1,68	0,75	5,7
	Na_2CO_3	0,1				
3	Na_2SiO_3	0,3	1,57	1,66	0,58	5,0
	ПАН	0,1				
4	Na_2SiO_3	0,3	1,57	1,49	0,73	7,5
	УЩР	0,1				
5	Na_2SiO_3	0,3	1,57	1,93	0,71	5,6
	LITHOPIX AS 21	0,1				
6	Na_2SiO_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 (таблица 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 (рисунок 4). Предварительное измельчение боя изделий, увеличение подачи Ярской 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. Влажность шликера составила 47,2 %, плотность шликера – 1,49 г/см^3, 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 составило 45 мин вместо 1 часа, при котором достигалась заданная толщина изделия.

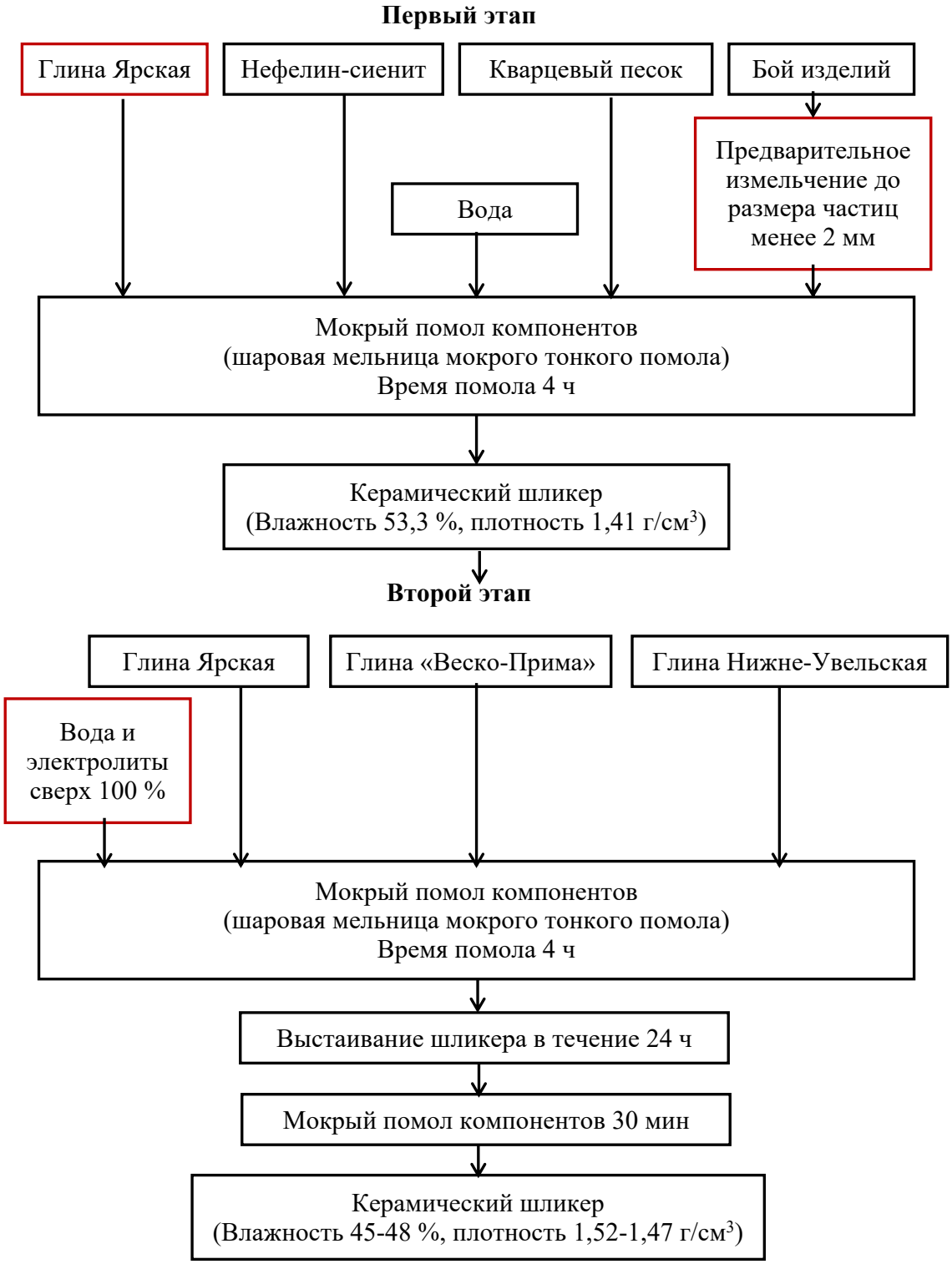

Рисунок 4 – Технологическая схема производства керамического шликера на ОАО «Керамика» (г. Глазов)

После сушки изделия обжигали на утиль при температуре 850 °С, после чего на внутреннюю и внешнюю поверхность 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 таблице 9, в которой для сравнения также приведены параметры заводских изделий.

Таблица 9 – Свойства керамических изделий

Температура обжига, °С	Усадка, %		Водопогло-щение, %	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./м^3 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 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 реопексно-тиксотропной 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 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/см^2, 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.

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, рекомендованных ВАК:

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

2. **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.).

3. **Турлова, О.В.** Влияние пластификаторов нового поколения на свойства глиняных масс / **О.В. Турлова (О.В. Яковлева)**, И.В. Кормина, С.В. Маркова // Стекло и керамика. – 2012. – № 3. – С. 22-24. (0,19 п.л./0,1 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. **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; 0,25 п.л./0,15 п.л. (Web of Science).

Публикации в других научных изданиях:

7. **Турлова, О.В.** Использование сырья Уральского региона в составе массы для производства майолики / **О.В. Турлова (О.В. Яковлева)**, И.Д. Кащеев, Н.А. Михайлова // Научные труды XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – Ч. 2. – С. 209. (0,1 п.л./0,05 п.л.).

8. **Турлова, О.В.** Технологические свойства Ярской глины месторождения Удмуртии / **О.В. Турлова (О.В. Яковлева)**, Н.С. Зудина, А.И. Сивухина // Строительство и образование: сборник научных трудов. – 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. Кащеев, Н.С. Зудина, О.А. Лебедева, Е.А. Кожевникова // Строительство и образование:

сборник научных трудов. – 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 Международной научно-практической конференции и специализированной выставки. – Новосибирск : Изд-во «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: сборник докладов Международной научно-практической конференции. – 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 международной интерактивной научно-практической конференции. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 191-193. (0,19 п.л./0,1 п.л.).