

введении электролитов. Исследованные шликеры имеют аномально высокие значения напряжения сдвига, необходимые для разрушения тиксотропной структуры.

В состав глины Троицкого месторождения входит каолинит, характеризующийся неупорядоченной структурой и высокой влагоемкостью, причем его содержание в глинах возрастает в средней части разреза (отметка 9 – 10 м). Именно наличие каолинита с несовершенной кристаллической структурой обуславливает аномально большее время истечения. Для троицких глин это является главной причиной плохого разжижения.

Введение глины Мало-Архангельского месторождения (до 40 %) позволяет снизить влажность шликера до 54,5 – 55,0 %, уменьшить загустеваемость и добиться удовлетворительного значения времени истечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Ю. И., Дороганов Е. А., Жидов К. В. Минералогия и особенности реологии глин каолинит-иллитового состава // Стекло и керамика. — 2003. — № 1. — С. 19.
2. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. — М.: Мир, 1965. — 599 с.

УДК 666.3.022.66

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИН С ДОБАВКОЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ю. А. Климош, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время формование способом литья широко распространено в керамической промышленности при производстве майоликовых и фарфоро-фаянсовых изделий хозяйственного и декоративно-художественного назначения (вазы, чайные и кофейные сервизы, штофы для разлива алкогольных напитков и др.).

Поскольку при изготовлении майоликовых изделий чаще всего применяются легкоплавкие низкосортные глины, характеризующиеся плохой разжижаемостью, при формовании изделий способом литья керамических шликеров в гипсовые формы возникают определенные трудности, а именно: плохая текучесть и соответственно высокие значения коэффициента загустеваемости.

Реологические свойства и агрегативная устойчивость керамических шликеров определяют как их технологические свойства (подвижность, скорость набора отливки, заполняемость гипсовых форм), так и физико-механические свойства готового изделия (пористость, прочность, влагонепроницаемость и др.).

При минимальной влажности шликеры должны легко транспортироваться по шликеропроводу, обладать хорошими фильтрационными свойствами и в то же время не расслаиваться при длительном хранении, не содержать газовых пузырей и не вспениваться при отливке изделий [1].

Как известно, реологические свойства литейного шликера в значительной степени определяются рядом факторов: составом, дисперсностью твердой фазы, формой твердых частиц, степенью химического взаимодействия твердой и жидкой фаз, малой вязкостью жидкой фазы, степенью растворимости твердой фазы в жидкой, способностью растворять электролиты и др.

Одним из наиболее эффективных способов регулирования реологических свойств и агрегативной устойчивости таких суспензий является применение разжижающих добавок (электролитов), действие которых основано на ионообменных процессах, протекающих на поверхности минеральных частиц шликера.

В качестве электролитов чаще всего используют различные соли натрия, которые в шликере диссоциируют и воздействуют на сорбированный комплекс. Если в шликер, в обменном комплексе которого преобладают ионы Ca^{2+} , добавить электролит, то катионы Na^+ , обладая меньшей энергией адсорбции, чем Ca^{2+} , замещают в сорбированном комплексе катионы Ca^{2+} сначала в диффузном слое, а затем в поверхностном. Замещение катионов Ca^{2+} одновалентным Na^+ приводит к утолщению диффузной оболочки мицелл, увеличению электрокинетического потенциала системы и разрыхлению структуры шликера [2]. Кроме того, на разжижение влияют не только катионы, но и анионы, которые также участвуют в ионообменных процессах, замещая молекулы воды, адсорбированные на поверхности глинистой частицы, что содействует разжижению шликера.

Влияние электролита на состояние шликера возможно в трех направлениях: стабилизация суспензии, разжижение шликера и его загустевание.

Стабилизация глинистой суспензии достигается в том случае, когда электролит введен в меньшем количестве, чем требуется для полного насыщения адсорбционного комплекса, т. е. полного замещения поглощенных катионов катионами электролита. Происходит высвобождение воды, механически захваченной глинистыми агрегатами, увеличивается количество рыхлосвязанной воды, хотя разжижения еще не наступает.

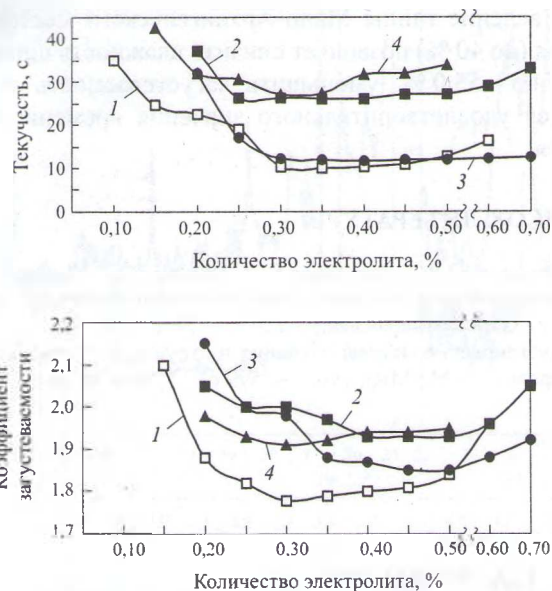


Рис. 1. Зависимость текучести и коэффициента загустеваемости шликера от вида и количества электролита
 1 — $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; 2 — Na_2CO_3 ; 3 — $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 4 — УЦР

На этом этапе происходит стабилизация суспензии под действием электролитов.

Разжижение шликера наступает при дальнейшем повышении количества электролита за счет перехода рыхлосвязанной воды в воду свободную, которая разжижает шликер. Дальнейшее добавление электролита приводит к загустеванию суспензии, так как утонченные водные оболочки не могут препятствовать сближению глинистых частиц. Происходит повышение вязкости шликера вследствие того, что образующиеся агрегаты захватывают часть свободной воды [1].

Способность глин к адсорбции катионов определяется емкостью катионного обмена (максимальное количество какого-либо катиона, которое может быть адсорбировано данной глиной).

В настоящее время изучено разжижающее действие как индивидуальных веществ, так и комплексных электролитов. Максимально эффективное количество электролитов для каждого отдельного шликера подбирается индивидуально.

В данной работе исследован керамический шликер, используемый для производства изделий, отличающихся большой толщиной стенки и узким горлышком. Это требует обеспечения высоких технологических характеристик шликера — хорошей текучести, низких значений коэффициента загустеваемости (1,4–1,8).

Компонентами исследуемого шликера являются 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 традиционные электролиты — кальцинированная сода Na_2CO_3 , жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$, триполифосфат натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$, углещелочной реа-

гент (УЦР — щелочные гуматы, представляющие собой соли ароматических оксикарбоновых кислот, содержащие карбоксильные, карбонильные и метаксильные группы), которые вводили при помеле в массу (сверх 100 %) как раздельно, так и комплексно. Влажность шликера составляла 45 %, плотность — 1700 кг/м^3 , рН был равен 8–9 и определялся, как правило, видом и количеством электролита.

Изменение вязкости и коэффициента загустеваемости шликера, содержащего различные количества электролитов, оценивали по скорости истечения из воронки вискозиметра Энглера после 30 с и 30 мин выдержки.

Исходная суспензия представляет собой вязкую дисперсную систему со структурированным характером течения. При введении необходимого количества электролитов происходит постепенный переход от структурированного характера течения к ньютоновскому.

Как известно, реологические свойства литейных шликеров в значительной степени зависят от качества и минерального типа глинистого сырья. Так, шликеры на основе монтмориллонитсодержащих глин характеризуются повышенной тиксотропией, что значительно осложняет процесс литья из них изделий. Неудовлетворительные реологические свойства этих шликеров объясняются увеличением количества прочносвязанной воды вследствие вхождения ее в межпакетные промежутки монтмориллонита. Это приводит к разбуханию монтмориллонита и загустеванию шликера [3].

Согласно ГОСТ 21216.0–93, глина месторождения “Гайдуковка” — легкоплавкая, умеренно пластичная, кислая, среднedisперсная, низкотемпературного спекания и относится к группе каолинитомонтмориллонитогидрослюдистых глин. Глина месторождения “Лукомль” — легкоплавкая, среднепластичная, полукислая, высокодисперсная, низкотемпературного спекания и также относится к группе каолинитомонтмориллонитогидрослюдистых глин.

На рис. 1 приведена зависимость текучести и коэффициента загустеваемости шликера от вида и количества электролита. Как видно, введение каждого электролита по отдельности малоэффективно. Так, при введении 0,3–0,6 % жидкого стекла наблюдается резкое улучшение текучести, однако коэффициент загустеваемости остается достаточно высоким — 1,93–1,95. Разжижение суспензии помимо действия катионов Na^+ обусловлено образованием недиссоциирующего соединения CaSiO_3 , выпадающего в осадок. При этом освобождается гидратная оболочка, увеличивая относительное количество свободной воды, которая обладает подвижностью. Кроме того, разжижающее действие жидкого стекла связано с образованием коллоидной кремневой кислоты вследствие гидростатического распада ее в воде. Кислота адсорбируется поверхностью глинистых частиц, а высвобождающаяся при этом значительная часть воды разжижает шликер [2].

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.

Применение кальцинированной соды и УЩР 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.

Несколько другая ситуация наблюдается при использовании комбинаций электролитов (рис. 2). Время истечения и коэффициент загустеваемости шликера при совместном применении кальцинированной соды и жидкого стекла уменьшается по сравнению с отдельным введением этих добавок. Коэффициент загустеваемости снижается до 1,6, текучесть — до 12 с. Однако в процессе выстаивания шликера несколько теряет текучесть и возможность использования его для литья изделий сложной формы ограничена.

При совместном применении жидкого стекла, кальцинированной соды и триполифосфата натрия, а также жидкого стекла, кальцинированной соды и УЩР происходит 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 затруднен слив шликера через суженное горлышко отливки. Это негативное действие исчезает при использовании комбинации из четырех электролитов: жидкое стекло – кальцинированная сода – триполифосфат натрия – УЩР в количестве 0,20 – 0,15 – 0,05 – 0,03 % соответственно.

Хорошее разжижающее действие триполифосфата натрия объясняется адсорбцией полифосфат-ионов на границе слоев кремнекислородных тетраэдров, что обусловлено сходством строения и размеров анионов триполифосфата и кремнекислородных тетраэдров глинистых минералов. Кроме того, геометрические пропорции полифосфата способствуют более плотному расположению их в структурной сетке воды [4]. Наличие в УЩР карбоксильных, карбонильных и метаксильных групп также способствует адсорбированию активной его части на глинистых частицах [5].

Улучшение реологических характеристик шликера при использовании электролитов, безусловно, связано с изменением электрокинетического потенциала системы. В суспензиях между частицами действуют короткодистанционные силы притяжения, а также электростатические силы отталкивания, связанные с одноименными зарядами на поверхности частиц. Работа, затраченная на объединение двух заряженных частиц, зависит от их электрических потенциалов. Чем больше величина последних, тем большая работа затрачивается на сближение частиц и тем менее вероятна их агрегация [2].

Величину электрокинетического потенциала ξ на границе между частицей, мигрирующей вместе с адсорбированными на ней катионами и водной оболоч-



Рис. 2. Зависимость текучести и коэффициента загустеваемости шликера от вида комбинированной добавки

1 — 0,1 % Na_2CO_3 + 0,1 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 2 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,1 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 3 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 4 — 0,3 % Na_2CO_3 + 0,1 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 5 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,2 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 6 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,3 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 7 — 0,1 % Na_2CO_3 + 0,2 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$; 8 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ + 0,05 % $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; 9 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ + 0,1 % $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; 10 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ + 0,03 % УЩР; 11 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ + 0,05 % УЩР; 12 — 0,2 % Na_2CO_3 + 0,15 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ + 0,05 % $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ + 0,03 % УЩР

кой и неподвижным слоем воды, определяли по скорости электрофореза.

Исследования показали, что керамический шликер на поверхности имеет незначительный отрицательный заряд в результате диффузии обменных катионов с поверхности твердой фазы в раствор, о чем свидетельствует небольшое отрицательное значение ξ -потенциала.

Как видно из рис. 3, зависимость ξ -потенциала от содержания электролита согласуется с кривыми текучести — максимальное значение ξ -потенциала соответствует минимальной вязкости шликера. Так, максимальные значения ξ -потенциала наблюдаются при введении 0,3 – 0,4 % триполифосфата натрия и жидкого стекла (28 и 23 мВ соответственно). Использование в качестве электролитов кальцинированной соды и углекислого реагента индивидуально малоэффективно ввиду слабого разжижающего действия, что подтверждается значениями ξ -потенциала. Когда содержание электролитов более чем в 1,5 – 2 раза превышает емкость поглощения, происходит процесс флокуляции глины. При этом количество механически захваченной воды и вязкость возрастают.

Введение комплексного электролита приводит к большему увеличению ξ -потенциала по абсолютной величине, чем введение каждого электролита индивидуально. Для комбинаций электролитов 9, 11 и 12 (см. рис. 3) фиксируются максимальные значения ξ -потенциала, равные 40 – 43 мВ, что согласуется со значени-



Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала от вида и содержания индивидуальных (а) и комбинированных электролитов (б)
 □ — Na₅P₃O₁₀; ■ — Na₂CO₃; ● — Na₂O · 2,8SiO₂, ▲ — УЩР; остальные обозначения те же, что на рис. 2

ями коэффициента загустеваемости и текучести. Использование оптимального количества и соотношения электролитов, вероятно, способствует дополнительно электростатическому отталкиванию и, соответственно, улучшению реологических характеристик глинистых суспензий.

Еще одним из важнейших факторов, определяющих реологические свойства шликеров и возможность их применения в промышленности, является зависимость текучести шликера от его температуры. Это особенно актуально в зимнее время года, когда температура в помещениях цеха снижается до 5–7 °С. В связи с этим нами было изучено изменение текучести шликера с оптимальной комбинацией электроли-

тов (12) в зависимости от его температуры. Установлено, что наилучшей текучестью (6–7 с) обладают суспензии в интервале температур 15–30 °С. Несколько худшие характеристики имеют шликеры с температурой ниже 10 °С. При данной температуре шликер характеризуется более высокими значениями текучести (8–10 с) и коэффициента загустеваемости (1,46).

На реологические свойства шликера оказывает влияние также жесткость используемой воды. С увеличением жесткости воды более 4,5–5,0 ммоль · экв/л ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ наблюдается резкое ухудшение текучести и агрегативной устойчивости суспензии.

Таким образом, применение индивидуальных разжижающих добавок в шликерах на основе полиминеральных глин Белоруссии малоэффективно, более эффективно использование комплексных электролитов. Максимальное разжижающее действие керамической суспензии при совместном действии комбинированных электролитов достигается, очевидно, благодаря параллельному протеканию в системе двух процессов — катионного обмена и физической адсорбции анионов.

Оптимальная комбинация электролитов (12) апробирована в заводских условиях в ОАО «Белхудожкерамика» и внедрена в производство сувенирных штофов для разлива алкогольных напитков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мороз И. И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. — М.: Стройиздат, 1984. — 334 с.
2. Бобкова Н. М., Дятлова Е. М., Куницкая Т. С. Общая технология силикатов. — Минск.: Высш. шк., 1987. — 288 с.
3. Гальперина М. К., Кольшикина Н. В. Улучшение реологических и технологических свойств литейных шликеров за счет введения органических разжижителей // Стекло и керамика. — 1984. — № 7. — С. 18.
4. Шликер пониженной влажности на основе полиминеральных глин Закарпатья / А. Л. Резник, Л. В. Колодаева, А. И. Овчинникова и др. // Стекло и керамика. — 1984. — № 12. — С. 17–18.
5. Щербакова Н. Г., Белостоцкая Н. С., Варлахина Т. Б. Новые понизители вязкости фарфоровых шликеров // Стекло и керамика. — 1986. — № 6. — С. 19–21.

СТЕКЛО И КЕРАМИКА

Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал «Стекло и керамика»
можно в любом отделении связи
по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ «ПРЕССА РОССИИ»
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы
Индекс журнала **70881** (см. стр. 382)
Журнал в розничную продажу не поступает

Для вашего удобства мы предлагаем возможность подписки через редакцию с любого номера.
 Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302
 Тел./факс: (095) 495-39-76
 E-mail: st.ceram@rectu.ru
 www.glass-ceramics.ru