

УДК 666.3-183.2:691.434

И. В. Пищ, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Ю. А. Климош, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Габалов, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ РАЗЖИЖАЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ШЛИКЕРОВ

В статье приведены результаты исследования влияния разжижающих добавок триполифосфата натрия, фосфоната натрия и полиакрилата натрия на реологические свойства керамического шликера, применяемого в производстве плиток для полов. Показана перспективность использования комплексного разжижителя, в состав которого входит фосфонат натрия и силикат натрия. Определено оптимальное соотношение компонентов разжижающей добавки, обеспечивающее требуемые реологические свойства керамических шликеров.

In the article present the studies of water-reducing admixture sodium tripolyphosphate, sodium phosphonate and sodium polyacrylate effects upon rheological properties of the ceramic slip used for fabrication of flooring tiles. Availability use of complex dilutant contains sodium phosphonate and sodium silicates were shown. The optimal ratio of the water-reducing admixture components provided specified rheological properties of the ceramic slip was determined.

Введение. Динамика современного производства строительных материалов определяется сложными технико-экономическими условиями работы предприятий. Так, ОАО «Керамин» более 70% всей продукции реализует на рынках ближнего и дальнего зарубежья, а большую часть сырьевых и энергетических ресурсов импортирует из стран ближнего зарубежья. Необходимость увеличения объемов производства, сохранения и расширения рынков сбыта продукции в условиях экономического кризиса, тенденции роста стоимости всех видов ресурсов (сырьевых, энергетических, трудовых) требуют постоянного поиска путей снижения издержек производства.

Керамические шликеры, применяемые в производстве плиток для полов, получают путем приготовления концентрированных суспензий методом раздельного или совместного мокрого помола исходных сырьевых материалов. При этом водные суспензии должны быть достаточно подвижными при наименьшей влажности и стабильными на протяжении определенного времени, что позволит повысить производительность и сократить энергозатраты при приготовлении шликера и получении пресс-порошка [1].

Например, при снижении влажности шликеров, используемых в производстве керамических плиток, на 1% расход газа на получение 1 т пресс-порошка уменьшается на 2 м³. При годовом объеме приготовления шликера на ОАО «Керамин» около 240 тыс. т экономическая эффективность в результате снижения топливно-энергетических затрат составит около 1 млрд. 440 млн. руб. Поскольку шликерная подготовка масс применяется на большинстве керамических предприятий, исследования,

направленные на снижение влажности керамических суспензий, являются актуальными с практической точки зрения. Подвижность шликеров, возможность транспортировки по трубопроводам, их влаготдача при приготовлении пресс-порошков зависит от реологических свойств суспензии.

Целью данной работы явилось исследование влияния различных понизителей вязкости (дефлокулянтов) на реологические свойства шликеров, используемых в производстве керамических плиток для полов, а также снижение влажности керамических суспензий при сохранении их подвижности.

Основная часть. В качестве объекта исследования нами была выбрана система, аналогичная керамическому шликеру, применяемому на ОАО «Березастройматериалы» в производстве керамических плиток для полов. Для приготовления шликера использовали огнеупорные глины Веселовского и Новорайского месторождений, каолины просяновский и глуховецкий, песок кварцевый гомельский и полевой шпат вишневогорский. Шликер готовили методом мокрого помола всех компонентов в лабораторной шаровой мельнице Speedy. Определение влажности шликера производилось с помощью электронного анализатора влажности МА-90 по методике [2]. Тонина помола шликера определялась по величине остатка на сите № 0063 на основании методики [3] и находилась в пределах 1,5–2,0%. Вязкость шликера в градусах Энглера (°Е) и коэффициент загустеваемости (K_3) оценивали по скорости истечения из воронки вискозиметра Энглера после 30 с и 30 мин выдержки по методике [4].

Согласно литературным данным [1], в качестве понизителей вязкости керамических шликеров

используются различные неорганические и органические, в том числе полимерные, соединения, а также смеси на их основе. В данной работе для разжижения исследуемого шликера вводили добавки триполифосфата натрия (ТПФН), фосфоната натрия и полиакрилата натрия, так как они имеют ряд преимуществ перед другими дефлокулянтами [5, 6].

Триполифосфат натрия является наиболее распространенным дефлокулянт из класса полифосфатов, обладает заметной разжижающей способностью. Полифосфатные анионы хорошо адсорбируются частицами глины, значительно увеличивая их отрицательный заряд. В результате понижается вязкость керамической суспензии. Недостатками ТПФН являются довольно высокая стоимость, а также протекание процесса гидролиза при повышенной температуре в щелочной среде с образованием ортофосфатов натрия. Это приводит к увеличению вязкости суспензий с течением времени.

В качестве возможного аналога полифосфатов нами рассматривалось использование натриевых солей фосфоновых кислот. Фосфоновые кислоты – соединения общей формулы $RP(O)(OH)_2$, где R – органический радикал, связанный с атомом Р связью С–Р [5]. С основными фосфоновыми кислотами образуют кислые и средние соли – фосфонаты. Органофосфонаты взаимодействуют с катионами многовалентных металлов, образуя комплексы, сохраняющие устойчивость при повышенной температуре водных растворов, хорошо адсорбируются на поверхности минеральных частиц, повышая их заряд.

Полиакрилаты натрия (ПАН) относятся наряду с фосфонатами к органическим дефлокулянтам. Полиакриловая кислота – полимер, соединение общей формулы $[CH_2CR(COOH)]_n$ [6]. Полиакрилаты натрия со степенью полимеризации от 10 до 200 и молекулярной массой от 1000 до 20 000 являются хорошими дефлокулянтами: анион полимера легко адсорбируется глинистыми частицами, обеспечивая исключительное диспергирующее действие и стабильность в течение длительного времени. Дефлокулирующее действие полиакрилатов зависит от длины и природы радикала R.

На первом этапе исследовались реологические свойства шликера влажностью 35% в зависимости от содержания перечисленных выше добавок. Дефлокулянты вводили в состав шликера в количестве 0,1–0,8 (0,9)% по массе в пересчете на сухое вещество.

Из рис. 1 видно, что при увеличении количества вводимого ТПФН от 0,1 до 0,7%, фосфоната натрия от 0,1 до 0,6% и ПАН от 0,1 до 0,7% происходит снижение вязкости шликера.

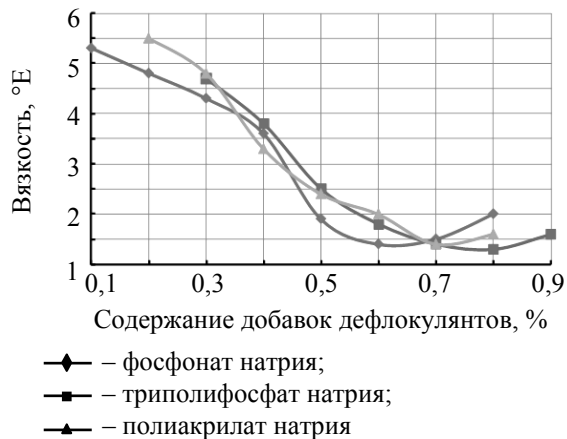


Рис. 1. Зависимость вязкости шликера влажностью 35% от вида и количества введенного дефлокулянта

Минимальные значения вязкости шликера 1,4–1,6°E в виде горизонтальных площадок наблюдаются при содержании добавок в пределах 0,7–0,9% ТПФН, 0,6–0,7% фосфоната натрия и 0,7–0,8% ПАН. При дальнейшем увеличении содержания добавок характерна тенденция повышения вязкости. Повышенная эффективность добавки фосфоната натрия по сравнению с добавками ТПФН и ПАН объясняется тем, что фосфонат натрия наряду со связыванием в комплексы катионов многовалентных металлов обеспечивает стерический эффект за счет адсорбции анионной части, содержащей органический радикал, на минеральных частицах шликера [5].

На рис. 2 приведена зависимость изменения коэффициента загустеваемости от содержания добавок дефлокулянтов. Из рис. 2 видно, что при увеличении количества вводимого ТПФН от 0,1 до 0,5%, фосфоната натрия от 0,1 до 0,25% и ПАН от 0,1 до 0,45% происходит снижение коэффициента загустеваемости шликера.

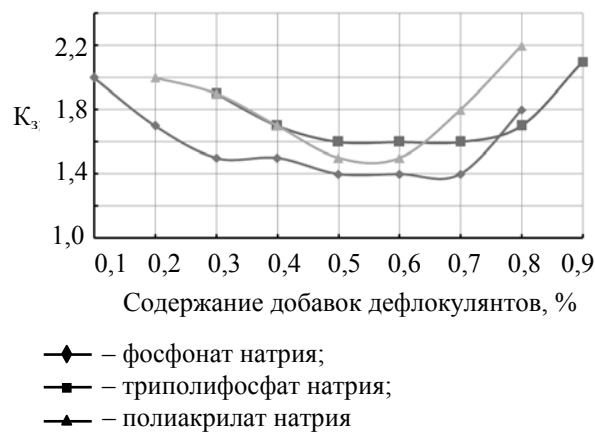


Рис. 2. Зависимость коэффициента загустеваемости (K_z) шликера влажностью 35% от вида и количества введенного дефлокулянта

Минимальные значения K_3 шликера, равные 1,4–1,6, в виде горизонтальных площадок наблюдаются при содержании добавок в пределах 0,5–0,7% ТПФН, 0,25–0,75% фосфоната натрия и 0,45–0,65% ПАН. При дальнейшем увеличении содержания добавок коэффициент загустеваемости снова возрастает. Отметим также, что фосфонат натрия является в данном случае наиболее эффективной добавкой, так как он обеспечивает снижение K_3 до 1,6 уже при содержании 0,25%, тогда как для ТПФН и ПАН это значение составляет 0,5 и 0,45% соответственно. Для фосфоната натрия характерен также наиболее широкий интервал добавки (0,5%), в котором наблюдается минимальное значение K_3 . Для ТПФН и ПАН указанный интервал (0,25%) меньше в 2 раза.

Таким образом, для исследуемого шликера влажностью 35% при определенных содержаниях добавок дефлокулянтов ТПФН, фосфоната натрия и ПАН получены значения вязкости 1,4–1,6°Е и коэффициента загустеваемости K_3 1,4–1,6. В производственных условиях ОАО «Березастройматериалы» для приготовленного шликера плиток для полов допустимые значения вязкости составляют до 2°Е и K_3 до 1,8.

В соответствии с задачей понижения влажности суспензии был приготовлен шликер с влажностью 33% и исследованы его реологические свойства. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

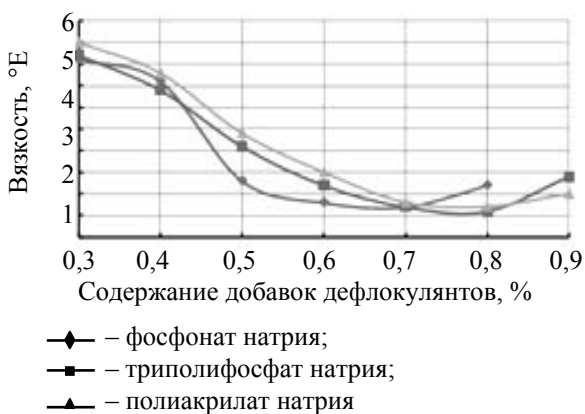


Рис. 3. Зависимость вязкости шликера влажностью 33% от вида и количества введенного дефлокулянта

Из сравнения рис. 1 и 3 видно, что характер кривых вязкости и интервалы содержаний добавок дефлокулянтов, при которых наблюдаются минимальные значения вязкости в виде горизонтальных площадок, практически не изменились, однако величина минимальных значений вязкости повысилась с 1,4–1,6°Е для шликера влажностью 35% до 1,6–1,8°Е для

шликера влажностью 33%. Из рис. 4 видно, что при увеличении количества фосфоната вводимого ТПФН от 0,4 до 0,7%, фосфоната натрия от 0,4 до 0,55% и ПАН от 0,5 до 0,7% происходит снижение коэффициента загустеваемости шликера. Минимальное значение K_3 , равное 1,6–1,7, в виде горизонтальной площадки наблюдается при добавке ТПФН в пределах от 0,7 до 0,8%. При увеличении содержания фосфоната натрия от 0,4 до 0,55% также происходит снижение величины K_3 до 1,6. При содержании добавки фосфоната натрия в пределах 0,55–0,75% отмечается минимальное значение K_3 1,4–1,6 в виде горизонтальной площадки. Для полиакрилата натрия увеличение его количества от 0,4 до 0,7% снижает значение K_3 до 1,8. Для всех дефлокулянтов дальнейшее повышение содержания приводит к росту коэффициента загустеваемости.

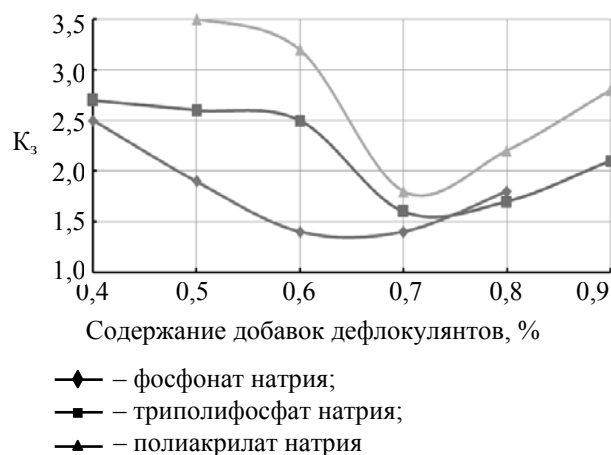


Рис. 4. Зависимость коэффициента загустеваемости шликера (K_3) влажностью 33% от вида и количества введенного дефлокулянта

Из сравнения рис. 2 и 4 видно, что для шликера влажностью 33% существенно изменились интервалы содержания добавок дефлокулянтов, при которых наблюдаются минимальные значения K_3 в виде горизонтальных площадок. При этом минимальная величина K_3 для ТПФН увеличилась с 1,4–1,6 до 1,6–1,7, для фосфоната натрия сохранилась на прежнем уровне (1,4–1,6), для ПАН горизонтальная площадка минимального значения K_3 отсутствует.

В соответствии с полученными результатами допустимое значение вязкости и K_3 шликера плиток для полов влажностью 33% обеспечиваются введением 0,7–0,8% ТПФН или 0,55–0,75% фосфоната натрия. Использование ПАН сопряжено с возможностью резкого повышения K_3 в связи с отсутствием горизонтальной площадки минимального значения коэффициента загустеваемости. Однако

получение шликера с пониженной влажностью 33% с введением ТПФН или фосфоната натрия связано с повышенными затратами из-за их высокой стоимости.

В работах [7, 8] была показана эффективность применения для разжижения керамических шликеров органических дефлокулянтов в сочетании с традиционными неорганическими добавками: силикатом натрия, содой и др. При этом, наряду с дефлокуляционными эффектами, характерными для отдельных компонентов, отмечается эффект синергизма, т. е. усиления действия компонентов при их совместном введении [9]. Предварительными опытами было установлено, что при введении соды в пределах от 0,1 до 0,8% разжижение шликера практически не происходит; при введении силиката натрия в тех же пределах шликер разжижается, но имеет высокое значение коэффициента загустеваемости. При выборе неорганического компонента учитывалось также, что силикат натрия образует однородные смеси с фосфонатом натрия, что упрощает приготовление и дозирование разжижителя, включающего указанные компоненты. Также принималась во внимание невысокая стоимость силиката натрия.

В таблице представлены результаты исследований реологических свойств шликера влажностью 33% при использовании для разжижения силиката натрия и фосфоната натрия.

Показатели шликера в зависимости от соотношения дефлокулянтов

Наименование и соотношение добавок электролитов		Вязкость, °Е	Коэффициент загустеваемости K_3	Коэффициент расхода дефлокулянтов
силикат натрия	фосфонат натрия			
7,5	1	5,7	2,2	1
5,75	1	5,5	2,1	
2,5	1	5,1	2,0	
6,6	1	4,5	2,5	1,3
5,0	1	3,6	2,4	
4,5	1	2,2	2,4	
4,0	1	1,8	1,8	
3,5	1	1,8	2,0	
3,0	1	2,1	2,2	

Как видно из данных, приведенных в таблице, минимальные значения вязкости и коэффициента загустеваемости шликера получены при соотношении силиката натрия и фосфоната натрия 4 : 1. Следовательно, относительно небольшая добавка фосфоната натрия к силикату натрия позволила получить шликер с допусти-

мыми показателями вязкости и K_3 . Можно предположить, что эффект синергизма для данных дефлокулянтов максимально проявился при их совместном введении в соотношениях, близких к 4 : 1. Указанный состав прошел успешную апробацию в качестве понизителя вязкости шликера плиток для полов влажностью 33% в условиях центральной заводской лаборатории ОАО «Березастройматериалы».

Заключение. Изучены реологические свойства керамического шликера плиток для полов при использовании в качестве понизителей вязкости ТПФН, фосфоната натрия и ПАН. Установлено, что наиболее эффективным понизителем вязкости является фосфонат натрия. Определено разжижающее действие комплексного состава силикат натрия – фосфонат натрия при соотношении 4 : 1. Стоимость состава, включающего силикат натрия и фосфонат натрия, ниже, чем фосфоната натрия или полиакрилата натрия, что предопределяет экономическую целесообразность его использования в производстве.

Литература

1. Rheology applied to ceramics (theory and practice) / L. Boscardin [et al.]. – Modena, 2006. – 473 p.
2. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторные работы / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. – Минск: БГТУ, 2003. – 41 с.
3. Лукин, Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Г. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1986. – 269 с.
4. Практикум по технологии керамики / под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с.
5. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 1 / гл. ред. В. А. Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – С. 39.
6. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 5 / гл. ред. Н. С. Зефирова. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – С. 275.
7. Влияние состава комплексного разжижителя на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, жидкого стекла и соды на структурно-механические свойства суспензии глины / Г. В. Мозговой [и др.] // Стекло и керамика. – 2011. – № 8. – С. 32–34.
8. Реология глин Троицкого месторождения / Ю. И. Гончаров [и др.] // Стекло и керамика. – 2004. – № 11. – С. 16–22.
9. Pishch, I. V. Flow properties of slip for producing ceramic sanitary ware / I. V. Pishch, Yu. A. Klimosh, E. I. Gapanovich // Glass and Ceramics. – 2006. – Vol. 63, N 7–8. – P. 259–261.

Поступила 01.03.2013