УДК 666.3.022.66; 532.135

И.В. Пищ, профессор, Е.П. Шишаков, зав. лабораторией

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ШЛИКЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛИТОК ДЛЯ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

Character of raw clay materials of different mineralogical compositions and character of electrolytes are given. Influence of sodium silicate solution, sodium threepolyphosphate, soda and organic thinner on flowing properties of slips both individually and in complex was showed. Using of complex of defloculants permits to reduce viscosity of slips keeping its stability and density, that allows decreasing specific fuel consumption for thermal dehydration of slips and production of molding powder.

В производстве керамических плиток используются суспензии (шликера), из которых путем термического обезвоживания получают пресс-порошок. В состав масс пресс-порошка входят как пластичные, так и непластичные отощающие и флюсующие добавки. Шликера получают методом совместного или раздельного мокрого помола исходных компонентов. Они характеризуются определенной влажностью, плотностью, текучестью, способностью к тиксотропному загустеванию, устойчивостью и дисперсностью частиц твердой фазы [1]. При термическом обезвоживании в башенных распылительных сушилках происходит удаление влаги. Расход условного топлива находится в пределах 3–3,3 кг/кг испаренной влаги, электроэнергии – 10–20 кВт·ч на 1 кг порошка при конечной влажности 6 % [2]. Экономия топлива зависит от содержания сухого вещества в шликере. Поэтому необходимо стремиться использовать шликер с минимальной возможной влажностью. Снижение влажности приводит к увеличению вязкости, ухудшению ситового обогащения шликера, его транспортировки и распыления. Уменьшить вязкость можно за счет введения электролитов. Принцип действия электролитов достаточно подробно рассматривается в работах [3, 4]. Авторами [1] установлено, что оптимальным условиям не только распыления, но и транспортировки шликера соответствует вязкость 0,05–0,1 Па·с.

При использовании высокоэффективных электролитов можно снизить влажность шликера при сохранении указанной вязкости. За счет снижения влажности можно получить пресс-порошок с более высокой плотностью и прочностью гранул, а также с необходимой дисперсностью.

Шликер состоит из трех фаз – твердой, жидкой и газообразной. Количество последней фазы незначительно. Твердая фаза шликера находится во взвешенном состоянии в жидкой среде. Связь между частицами осуществляется за счет действия как молекулярных ван-дер-ваальсовых сил, так и за счет сил поверхностных зарядов частиц, которые действуют через тончайшие пленки воды, покрывающие их поверхность. Глинистая частица с отрицательным зарядом адсорбирует дипольные молекулы воды, образующие мономолекулярный и полимолекулярный слой (сольватную оболочку). Эта прочносвязанная вода не подчиняется законам гидростатики. По мере удаления от глинистой частицы влияние электрического поля ослабевает, и вода приобретает некоторую возможность свободного перемещения (так называемая «рыхлосвязанная вода»). При введении электролитов количество этой воды возрастает, что приводит к разжижению при меньшем содержании воды, т. е. меньшей влажности.

Для эксперимента были взяты массы глинистых компонентов, используемых в производстве плиток для облицовки стен. Поскольку в принятой на ОАО «Керамин» технологии разжижение глин ДНПК (Украина) и «Гайдуковка» (РБ) производится раздельно,

то эксперименты проводились путем подбора электролитов и определения реологических свойств каждой глины, как в отдельности, так и при совместном введении. Химический состав исходных глин представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав глин

Месторождение	Массовое содержание, %								
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ППП
«Гайдуковка»	56,7	12,28	0,55	4,13	8,59	2,78	0,46	3,05	11,46
Ново-Райская ДНПК	51,37	32,44	0,05	1,09	1,02	0,76	1,50	2,73	8,91

Как видно из табл. 1, по содержанию Al_2O_3 глины относятся к кислой («Гайдуковка») и основной (ДНПК). Содержание гумусовых, если судить по величине потерь при прокаливании (ППП), в глине «Гайдуковка» примерно на 3% больше, чем в ДНПК.

По минералогическому составу глина ДНПК относится к каолинито-гидрослюдистым глинам с примесью кварца, полевых шпатов и оксидов железа, огнеупорностью 1580–1720 °С. Содержание частиц размером меньше 0,001 мм – 27–66%, высокопластична.

Основными минералами глины «Гайдуковка» являются каолинит, монтмориллонит и др. Примеси – кальцит и полевой шпат. Глина умеренно пластичная, среднедисперсная, с низкой температурой спекания. Содержание фракции с размером частиц меньше 0,001 мм – 40,3–50,8%. Отмечается наличие крупных, средних фракций и высокое содержание примесей.

Для регулирования реологических свойств глинистых шликеров использовались электролиты неорганического и органического происхождения: жидкое стекло с разным модулем, триполифосфат натрия и полизальц. Принцип действия указанных электролитов разный: если два первых разрушают природную структуру глинистых частичек, то последний, адсорбируясь на поверхности частичек, предохраняет их от коагуляции и придает устойчивость шликеру в целом. Количество вводимых электролитов находилось в пределах 0,2–0,4% по сухому веществу.

Для исследования была взята смесь глин – 40% «Гайдуковка» и 60% ДНПК. Это соответствует соотношению глинистых компонентов, принятому в рецептуре производства плиток для облицовки стен. На основе проведенных экспериментов установлено, что на процесс дефлокуляции оказывает влияние не только взятый электролит Na_2SiO_3, но и силикатный модуль ($M = SiO_2/Na_2O$). В соответствии с рис. 1 в случае использования жидкого стекла эффективность разжижения достигается при концентрации Na_2SiO_3 0,25–0,35%. При этом вязкость снижается до 3,5 °Э, а pH шликера находится в пределах 8,8–9,2. Коэффициент загустевания составляет 1,4÷1,7. Но оптимальное разжижение достигается при модуле большем, чем 2,6. При исследовании влияния комплекса электролитов «жидкое стекло – сода» и «жидкое стекло – триполифосфат натрия» установлено, что при относительной влажности шликера 40 % разжижение происходит наиболее полно при использовании комплекса «жидкое стекло – триполифосфат натрия» (рис. 2). Важно то, что не происходит коагуляция в широком интервале вводимых электролитов (кривая 2). В то же время при использовании комплекса «жидкое стекло – сода» наблюдается узкий интервал разжижения (кривая 3). Это же наблюдается при использовании одного жидкого стекла (кривая 1). Этот показатель важен не только для процесса разжижения, но и для получения устойчивой суспензии с минимальной вязкостью, а также без тиксотропного упрочнения и расслоения. Поэтому наилучшие результаты получаются при использовании комплекса «жидкое стекло – триполифосфат натрия» при общем расходе электролитов 0,4%.

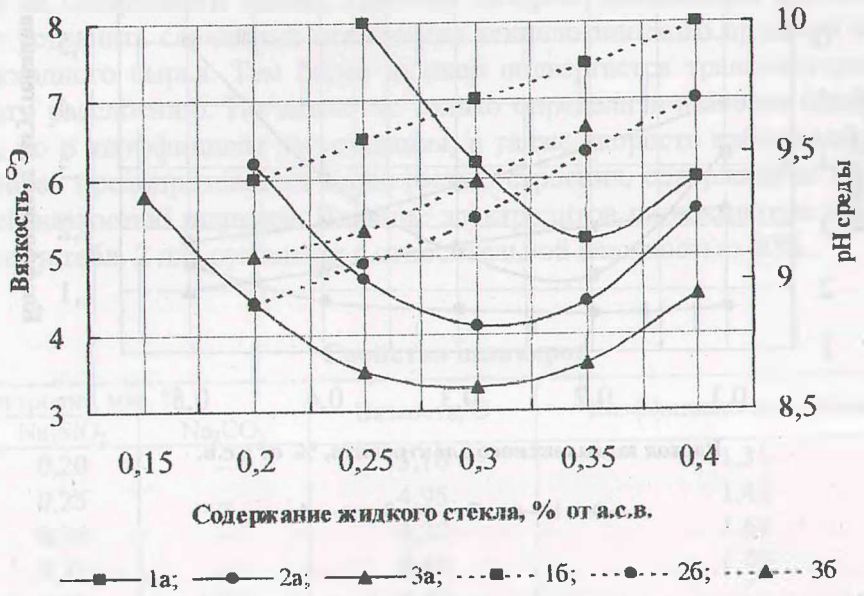

Рис. 1.Влияние жидкого стекла с силикатным модулем 1 (1а); 2,6 (2а); 2,8 (3а) на вязкость шликера и pH (1б, 2б, 3б)

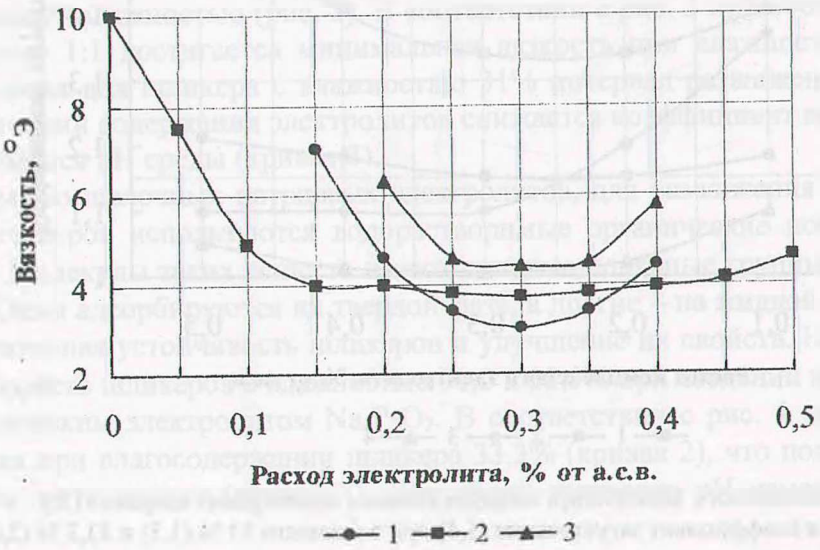

Рис. 2. Влияние жидкого стекла (1), триполифосфата натрия и жидкого стекла (2), жидкого стекла и соды (3) на вязкость шликера при исходной влажности 40 %

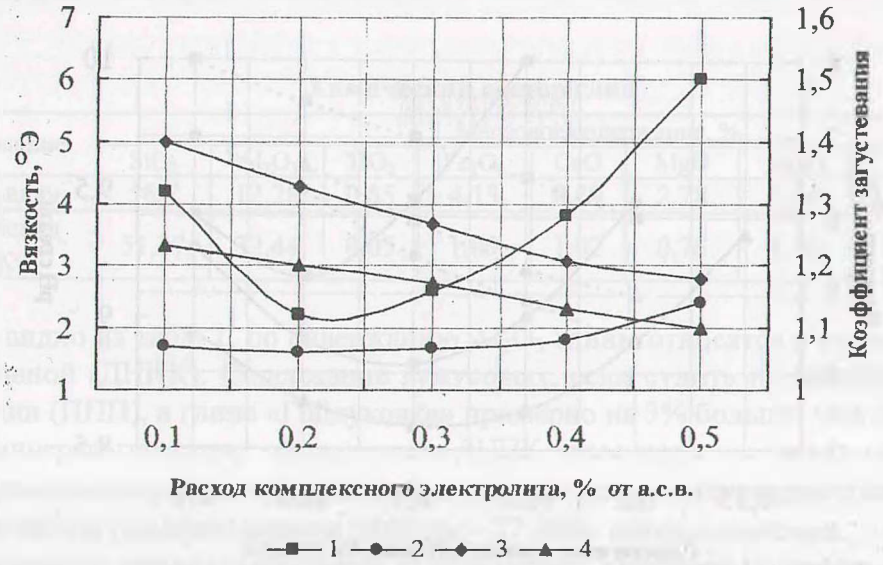

Рис. 3. Влияние комплексного электролита «жидкое стекло - триполифосфат натрия» (1:1) на вязкость (1,2) и коэффициент загустевания (3,4) при влажности 31 % (1,3) и 33,3 % (2,4)

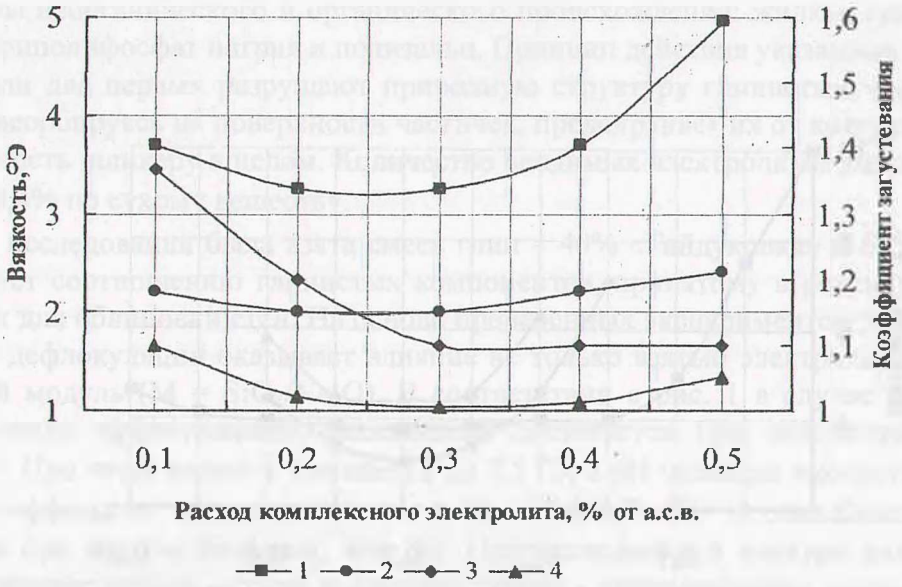

Рис. 4. Влияние комплексного электролита «жидкое стекло - полиакрилат натрия» (1:1) на вязкость (1,2) и коэффициент загустевания (3,4) при влажности 31 % (1,3) и 33,3 % (2,4)

Более высокая эффективность использования Na_2SiO_3 и $Na_4P_2O_7$ достигается не только за счет катионов Na^+, но и анионов, которые адсорбируются на поверхности глинистых частиц. В результате происходит дополнительное поглощение Na^+, что приводит к повышению заряда частицы глины и более полному ее разжижению [3, 4]. В то же время анионы CO_3^{2-} не адсорбируются на поверхности частиц. Поэтому интервал разжижения достаточно узкий, что не позволяет устранить случайные отклонения технологического процесса или колебания в свойствах исходного сырья. Тем более шликер подвергается транспортировке, что может привести к его расслоению. Но важно не только определить вязкость шликера и интервал разжижения, но и коэффициент загустевания, а также скорость набора массы на гипсовом стержне, которая предопределяется пористостью строения, содержанием крупных частиц и динамической вязкостью шликера. Влияние электролитов на показатели глинистой суспензии приведены в табл. 2 для суспензии с относительной влажностью 40%.

Таблица 2

Свойства шликеров

Электролит, мас. %			Вязкость, °Э	Коэффициент загустевания	pH
$Na_4P_2O_7$	Na_2SiO_3	Na_2CO_3			
0,30	0,20	–	5,10	1,31	9,45
0,25	0,25	–	4,95	1,42	9,15
0,20	0,30	–	4,20	1,66	9,26
0,15	0,35	–	8,46	1,70	9,28
–	0,25	0,25	5,45	–	–
0,10	0,20	0,20	нет текучести	–	–

Как видно из табл. 2, минимальная вязкость шликера достигается при добавке 0,2% $Na_4P_2O_7$ и 0,3% Na_2SiO_3. Коэффициент загустеваемости равен 1,66.

Так как основной целью является снижение влажности при сохранении реологических свойств, то было проведено исследование влияния оптимального соотношения жидкого стекла и триполифосфата натрия на свойства шликеров с различной относительной влажностью (рис. 3). В соответствии с рис. 3 при соотношении указанных электролитов 1:1 достигается минимальная вязкость при влажности 33,3% (кривая 2). В то же время для шликера с влажностью 31% интервал разжижения узкий (кривая 1). При увеличении содержания электролитов снижается коэффициент вязкости (кривые 4, 5) и увеличивается pH среды (кривая 3).

Помимо щелочных натриевых электролитов, для разжижения и стабилизации глинистых шликеров используются водорастворимые органические поверхностно-активные вещества. Молекулы таких веществ имеют сильные полярные группы и неполярную часть цепочки. Одни адсорбируются на твердой фазе, а другие – на жидкой. Тем самым достигается агрегативная устойчивость шликеров и улучшение их свойств. На рис. 4 показано изменение свойств шликеров с влажностью 31,0 и 33,3% при введении полизальца совместно с неорганическим электролитом $Na_4P_2O_7$. В соответствии с рис. 4 минимальная вязкость достигается при влагосодержании шликера 33,3% (кривая 2), что подтверждается и коэффициентом загустевания (кривая 5). Для обоих шликеров pH изменяется незначительно (кривая 3).

Таким образом, при использовании комплексного электролита «жидкое стекло – триполифосфат натрия – полизальц» достигается оптимальное разжижение в широком интервале. Выбор такой комбинации разжижителей позволит снизить относительную влажность на 3–5% по сравнению с принятой в технологическом регламенте производства плиток для облицовки стен, и тем самым уменьшить расход природного газа и электроэнергии при термическом обезвоживании шликера для получения пресс-порошка необходимого гранулометрического состава, плотности и влажности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новая технология керамических плиток / Под ред. В.И. Добужинского. – М.: Стройиздат, 1977. – С. 228.

2. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. – М.: Стройиздат, 1984. – С. 334.

3. Гольперина М.К. Исследования в области глинистого сырья, проведенные в НИИ стройкерамики // Труды НИИ стройкерамики. – М., 1971. – Вып. 34. – С. 72–87.

4. Гольперина М.К., Колышкина Н.В. Исследование реологических свойств глинистых шликеров // Труды НИИ стройкерамики. Исследования по разработке новых составов масс, глазурей и красителей / Под ред. В.Н. Канаева. – М., 1983. – С. 5–16.