УДК 677:658:567

В.С. Палейчук, С.О. Бондаренко

ВИКОРИСТАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ХІМІЧНИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЇ МАЙОЛІКИ

Вступ

Керамічні шлікери, які використовуються в технології тонкокерамічних виробів, внаслідок надлишку поверхневої енергії на поверхні розділу фаз як колоїдно-хімічні системи є агрегативно і кінетично нестійкими, схильними до коагуляції та розшарування в об'ємі, який займає система, що призводить до погіршення технологічних параметрів глинистих технічних суспензій, зниження якості готової продукції і техніко-економічних показників роботи підприємства [1].

Альтернативою для дефіцитних лужних електролітів, які застосовуються в технології тонкокерамічних виробів для інтенсифікації процесу подрібнення спіснювальних компонентів шихти при мокрому помелі, забезпечення необхідного гранулометричного складу і технологічних параметрів керамічних шлікерів, є використання водорозчинних промислових відходів хімічного походження. Наявність у складі скидних промислових відходів комплексу хімічних сполук, що можуть як поліпшувати якість помелу, так і стабілізувати агрегативно нестійкі керамічні шлікери, покращуючи їх технологічні показники, дає змогу прогнозувати їх загальнополіпшувальну дію не тільки відносно формувальних мас, але й стосовно керамічних шлікерів та рекомендувати їх до використання в технології тонкокерамічних виробів [2, 3].

Постановка задачі

Дана стаття присвячена вивченню впливу відходів хімічного фрезерування алюмінію (ВХФА) ВАТ НПП "Більшовик" на реологічні властивості і реологічну поведінку в процесі лиття щодо керамічних шлікерів, які застосовуються в технології виробництва кераміки господарчо-побутового і художньо-декоративного призначення. Проведення реологічних досліджень висвітлює питання можливості використання ВХФА, зокрема, у виробництві майоліки, попит на яку має тенденцію до постійного зростання в умовах розвитку приватного підприємництва. До складу ВХФА входять поверхнево-активні речовини (ПАР) і лужні електроліти, які відіграють роль ефективних реагентів-стабілізаторів, диспергаторів та пептизаторів завдяки протіканню в системі при їх наявності сукупності колоїдно-хімічних процесів, а саме адсорбційних, іонообмінних, електроповерхневих та процесів міцелоутворення з молекул ПАР тощо. Такі реагенти спроможні замінити в технології господарчої кераміки дефіцитні лужні електроліти, які традиційно використовуються, поліпшити якість помелу і покращати технологічні параметри керамічних шлікерів. Крім того, наявність у складі ВХФА разом із лужними електролітами гідроксиду алюмінію і алюмінату натрію позитивно впливатиме як на самий процес випалу кераміки, так і на фізико-технічні показники якості готової продукції [4].

Матеріали та методи

Хімічний і мінералогічний склад вихідної сировини та основні властивості глини для виробництва майоліки наведено в табл. 1–3.

***Таблиця* 1**. Хімічний склад вихідної сировини

Назва компонента	Масовий вміст оксидів, %								
	SiO_2	$A1_2O_3$	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	В.П.П.
Веселовська глина	51,4–53,8	27–35	1,1–1,5	1,1–1,5	0,73–0,7	0,73–0,6	1,15–0,66	2,0–2,32	9,0–9,2
Гранітний відсів	69,9	14,8	0,4	1,0	4,1	3,3	3,3	2,1	0,8
Бій віконного скла	71,6	2	–	0,08	6,7	4,1	14,6	0,5	–

***Таблиця* 2**. Мінералогічний склад глини Веселовського родовища

Масовий вміст мінералів, %					
Каолініт	Гідрослюда	Монтморилоніт	Змішано-шарові утворення	Кварц	Інші мінерали
60–68	34–35	–	–	3–5	–

***Таблиця* 3**. Основні технологічні властивості веселовської глини

Температурний інтервал спеченого стану, °С	Вогнетривкість, °С	Число пластичності, %	Вміст фракції частинок < 1 мкм, %
1100–1250	1510–1710	9,4–20,3	55,8–98,5

З метою визначення можливості використання ВХФА в технології кераміки господарчо-побутового і художньо-декоративного призначення для розрідження керамічних шлікерів було вивчено їх реологічну поведінку в хімічно-активному середовищі, створеному введенням реагенту. Для цього використовувався метод ротаційної віскозиметрії в широкому діапазоні напруг зсуву [6] з використанням ротаційного віскозиметра "РЕОТЕСТ-2". Вивчення реологічних властивостей керамічних шлікерів, оброблених ВХФА, супроводжувалося визначенням впливу реагенту на їх технологічні параметри і фільтраційні властивості [7]. Дослідження адсорбції з розчинів на поверхні глинистих частинок і вплив реагенту на поверхневий натяг глинистої фази із врахуванням складності хімічного складу реагенту здійснювались сталагмометрично [8]. ВХФА, який використовувався в роботі, є вмістом гальванічних ванн, взятих у розведенні 1:100 і прийнятих за відсоткову концентрацію хімічного реагенту. Діапазон оптимальних концентрацій ПАР і лужних електролітів, які сприяють підвищенню агрегативної стійкості керамічних шлікерів, обумовлено апріорі науково-технічною інформацією [9, 10].

Результати експерименту і їх обговорення

Особливості реологічної поведінки керамічних шлікерів, оброблених ВХФА в досліджуваному діапазоні концентрацій реагенту під дією дотичних напруг зсуву P, знаходять відображення в ході реологічних кривих в'язкості $\eta = f(P)$ та течії $D_r = f(P)$ (рис. 1). Одержані експериментальні дані дали можливість розрахунково-графічним способом з кривих в'язкості $\eta = f(P)$ і течії $D_r = f(P)$ [6] визначити структурно-реологічні параметри керамічних шлікерів, які характеризують вплив ВХФА на міцнісні і в'язкісні властивості керамічних шлікерів (табл. 4).

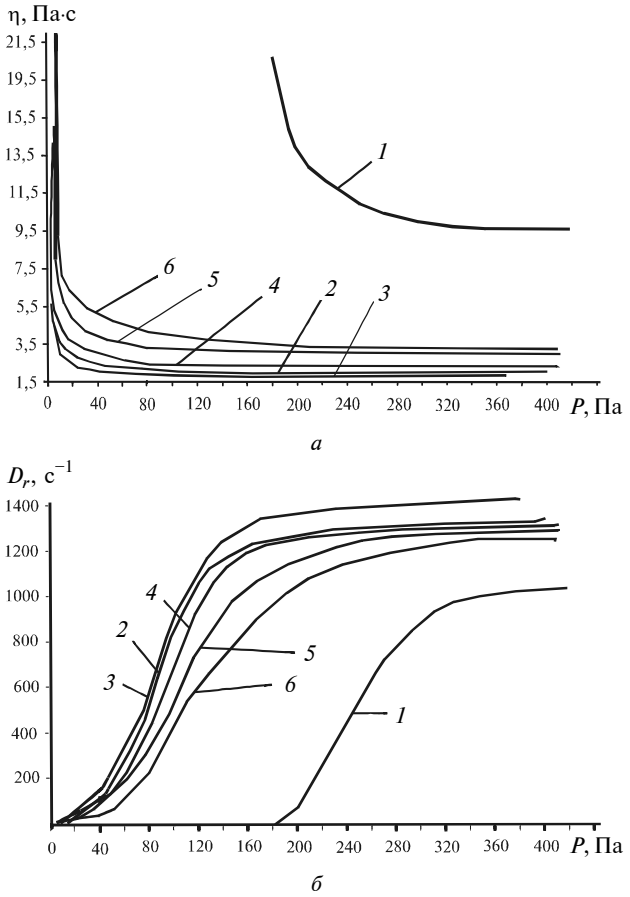

Рис. 1. Криві в'язкості (*а*) та течії (*б*) для керамічних шлікерів, оброблених ВХФА: *1* – вихідний шлікер; *2* – 0,25 % ВХФА; *3* – 0,5 % ВХФА; *4* – 1 % ВХФА; *5* – 1,5 % ВХФА; *6* – 2 % ВХФА

***Таблиця* 4.** Вплив ВХФА на реологічні параметри керамічних шлікерів

Масовий вміст реагенту-домішки ВХФА, %	В'язкість шлікеру, Па·с				Межа текучості, Па		
	η_1	η_m^x	$\eta_{еф}$	$(\eta_1 - \eta_m^x)$	$P_{к1}$	$P_{к2}$	P_m
0	18,74	9,56	0,156	9,18	183,2	191,4	418
0,25	12,63	6,59	0,336	6,04	14,28	52,31	401,49
0,5	4,7	1,867	0,262	2,833	7,35	45,59	367,36
1	9,567	2,3	0,289	7,267	2,87	64,71	407,54
1,5	9,567	3,23	0,302	6,337	2,87	61,76	408
2	8	3,05	1,325	4,95	2,87	69,12	410,41

Згідно з результатами експерименту, хімічна обробка ВХФА сприяє розрідженню системи, що підтверджується зниженням міцнісних і в'язкісних структурно-реологічних параметрів керамічних шлікерів при введенні ВХФА, а саме величин умовно-статичної $P_{к1}$ і умовно-динамічної меж текучості $P_{к2}$, пластичної міцності P_m, найбільшої пластичної (шведівської) в'язкості η_1 практично незруйнованої структури при напругах зсуву, менших за умовно-статичну межу текучості $P_{к1}$, найменшої пластичної (бінгамівської) в'язкості η_m^x практично зруйнованої структури при напругах зсуву, більших за умовно-динамічну межу текучості $P_{к2}$, ефективної в'язкості $\eta_{еф}$ при $P_{к1} < P < P_{к2}$ і аномалії в'язкості $(\eta_1 - \eta_m^x)$ як міри підвищення агрегативної стійкості керамічних шлікерів (див. табл. 4). Проведенням реологічних досліджень керамічних шлікерів, оброблених ВХФА, показано, що максимальна стабілізація керамічних шлікерів визначається мінімальними значеннями міцнісних і в'язкісних параметрів, одержаних введенням 0,5 %-ної концентрації реагенту, тобто такої концентрації ВХФА, яка відповідає ємності адсорбційного моношару на поверхні глинистої фази з молекул поверхнево-активного компонента та необхідна для формування моношару з рідкого дисперсійного середовища. Про це свідчать експериментальні дані з вивчення адсорбції з розчинів на поверхні твердої фази (рис. 2). Утворення адсорбційного шару з молекул ПАР на поверхні глинистих частинок відіграє роль структурно-механічного бар'єру, який, блокуючи активні коагуляційно-чутливі центри на твердій поверхні, перешкоджає коагуляційному зчепленню частинок дисперсної фази [11]. При цьому звільняється вільно зв'язана волога, іммобілізована в комірках коагуляційної структури, з розрідженням керамічного шлікеру. Завдяки вдалому поєднанню компонентів у ВХФА, зокрема наявності у складі реагенту поряд з ПАР лужних електролітів, одночасно створюється також електрокінетичний фактор стійкості, що робить свій внесок у протікання процесів пептизації і самодовільного диспергування агрегатів глинистих частинок, запобігання коагуляції в дисперсній системі, забезпеччення сталості та покращення технологічних параметрів керамічних шлікерів.

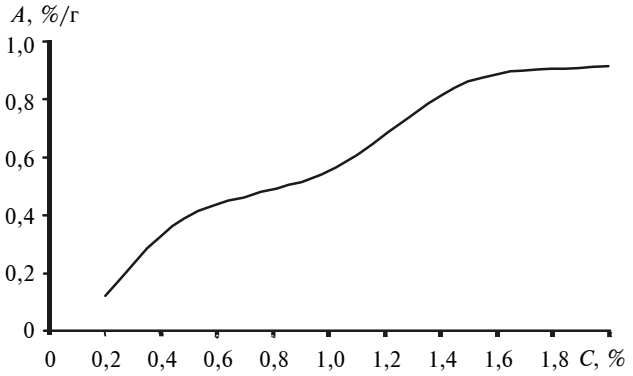

Рис. 2. Адсорбція з водних розчинів ВХФА на поверхні глинистої фракції

Розрідження керамічних шлікерів під впливом поверхнево-активних компонентів ВХФА, які відіграють роль "захисного" колоїду відносно глинистих частинок, а також лужних електролітів, сприяє збільшенню фільтраційної властивості керамічних шлікерів на 32,9 %, про що свідчать дані рис. 3 і табл. 5 щодо швидкості набору відливки. Розрідження керамічних шлікерів під впливом адсорбційного модифікування ВХФА дає змогу знизити їх вологість порівняно з обробленими лише лужними електролітами на 1,3–1,5 %. Це прогнозує економію енергетичних затрат у процесі сушіння тонкокерамічних напівфабрикатів.

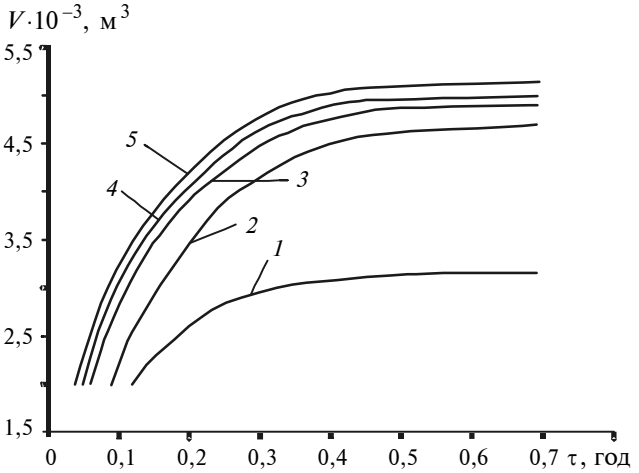

Рис. 3. Фільтраційна здатність керамічних шлікерів при наявності добавок ВХФА

Про зниження вологості при використанні в технології господарчо-побутової кераміки керамічних шлікерів, оброблених ВХФА, свідчать експериментальні дані з визначення залежності пластичної міцності P_m від вологості шлікеру, наведені на рис. 4.

***Таблиця* 5**. Вплив ВХФА на технологічні параметри керамічних шлікерів (T – текучість; $K_з$ – коефіцієнт загустіння; V – швидкість набору тіла відливки)

Масовий вміст реагенту-домішки ВХФА, %	Технологічні параметри шлікеру		
	T, с	$K_з$, $с^{-1}$	$V \cdot 10^3$, г/(см^2·с)
0	14,16	16,37	1,06
0,5	10,5	10,38	1,36
1	9,78	10,03	1,59
1,5	8,91	9,14	1,63
2	7,47	8,8	1,68
2,5	8,77	9,23	1,69

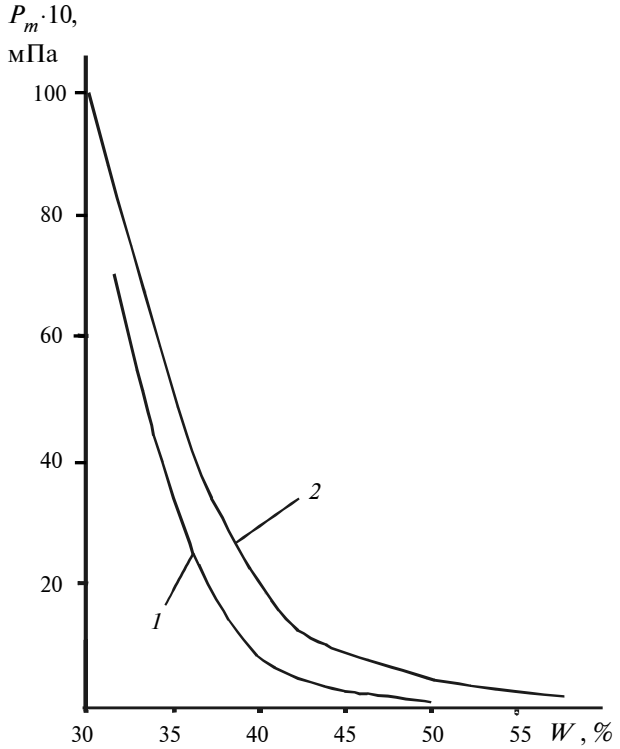

Рис. 4. Пластична міцність шлікеру до (*2*) та після (*1*) його обробки ВХФА

Подальше збільшення концентрації реагенту призводить до загустіння керамічного шлікеру, що ілюструється зростанням всіх його міцнісних та в'язкісних реологічних параметрів. Зміцнення просторового коагуляційно-тиксотропного каркасу з частинок глинистої фази в керамічному шлікері пов'язане з протіканням у системі процесів міцелоутворення за участю молекул ПАР. Це підтверджується даними з вивчення об'ємних властивостей водного розчину ВХФА (рис. 5), на підставі яких встановлено критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) для ВХФА, що становить 1 % (об'єм-

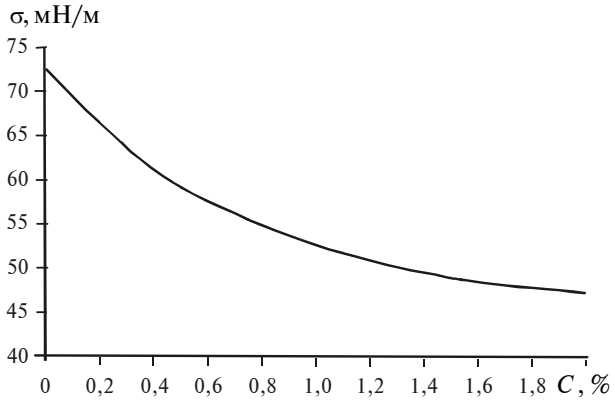

Рис. 5. Об'ємні властивості водного розчину ВХФА

ний). Протікання процесів міцелоутворення у ВХФА як на поверхні дисперсної фази, так і в рідкому дисперсійному середовищі сприяє зростанню кінетичних одиниць колоїдного ступеня дисперсності в одиниці об'єму. Це зумовлює збільшення кількості контактів між частинками дисперсної фази, і загалом, енергії коагуляційного зчеплення, що призводить до зміцнення просторового коагуляційно-тиксотропного каркасу в керамічному шлікері. Ілюстрацією цього є збільшення структурно-реологічних міцнісних і в'язкісних параметрів системи, що свідчить про втрату нею агрегативної стійкості (див. табл. 4). Дійсно, аналіз даних з вивчення адсорбційних процесів, що протікають у керамічному шлікері, обробленому ВХФА (див. рис. 2), свідчить про появу полішарів з молекул адсорбату (ПАР) в області ККМ та при концентраціях реагенту, вищих за ККМ, здатних зміцнювати просторовий коагуляційний каркас за рахунок виникнення додаткових зв'язків між частинками дисперсної фази з утворенням "змішаної" коагуляційної структури підвищеної міцності при наявності як глинистих частинок, так і міцел з молекул ПАР.

Дані, одержані при вивченні структурно-реологічних властивостей керамічних шлікерів, оброблених ВХФА, корелюють з результатами вивчення впливу хімічно-активного середовища, створеного введенням ВХФА, на технологічні параметри керамічних шлікерів (див. табл. 5). Відповідно до наведених експериментальних даних при обробці шлікеру рекомендованими концентраціями ВХФА (0,5 %) збільшується текучість керамічного шлікеру в 1,74 раза, зростає швидкість набору тіла відливки на 25,8 %, зменшується коефіцієнт загустіння шлікеру – в 1,6 раза.

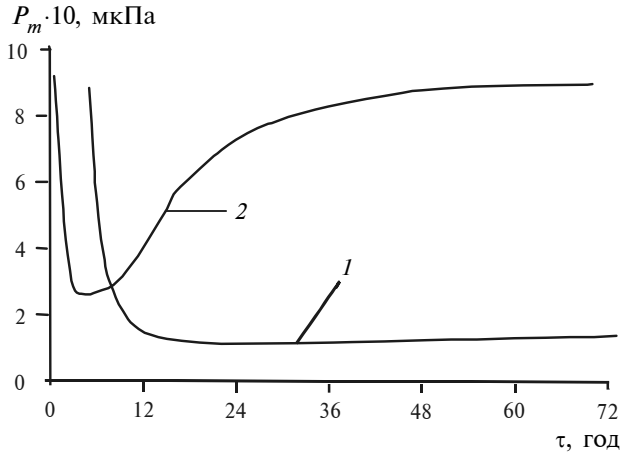

Рис. 6. Кінетика загустіння керамічних шлікерів до (*2*) та після (*1*) обробки ВХФА

Ефективність стабілізації керамічних шлікерів за рахунок створення хімічно-активного середовища за допомогою ВХФА (0,5 %) доведено результатами вивчення кінетики загустіння керамічних шлікерів (рис. 6). Згідно з одержаними експериментальними даними стандартний набір лужних електролітів (соди кальцинованої, рідкого скла, триполіфосфату натрію), який використовується в технології тонкокерамічних виробів, забезпечує сталість пластичної міцності керамічного шлікеру на малий відрізок часу (12 год) з подальшою його коагуляцією на відміну від ВХФА, які при введенні в керамічну масу, істотно зменшуючи пластичну міцність шлікеру (на 12,12 %), забезпечують сталість його реологічних та технологічних параметрів на весь час проведення експерименту (96 год).

Висновки

Створення хімічно-активного середовища в керамічних шлікерах введенням водорозчинних ВХФА запобігає протіканню коагуляційних процесів у системі, що знаходить відображення в поліпшенні реологічних параметрів керамічних шлікерів, підвищенні їх фільтраційних властивостей на 32,9 %, зменшенні коефіцієнта загустіння в 1,6 раза, збільшенні текучості на 25,8 % та швидкості набору черепка на 28,4 %, що демонструє розріджувальний ефект ВХФА відносно керамічних шлікерів.

Експериментально доведено, що розрідження керамічних шлікерів дає змогу знизити кількість вологи водозатворення на 1,3–1,5 %, зменшуючи водоспоживання в технології кераміки декоративного призначення.

Вивченням кінетики зміцнення керамічних шлікерів, хімічно оброблених ВХФА, доведено, що створення хімічно-активного середовища в системі стабілізує реологічні параметри керамічних шлікерів, запобігає об'ємному розшаруванню останніх і зберігає стабільність технологічних параметрів технічних суспензій на стадії шлікерного лиття. Це сприяє оптимізації процесу шлікерного лиття в технології тонкокерамічних виробів.

За результатами проведених експериментальних досліджень (беручи до уваги зменшення водоспоживання в проведенні масозаготовчих операцій у технології кераміки з використанням шлікерного лиття) передбачається зниження енерговитрат у процесі сушіння, що сприятиме створенню ресурсо- і енергозберігаючої технології у виробництві, зокрема кераміки господарчо-побутового та художньо-декоративного призначення.

Зважаючи на наявність у ВХФА лужних електролітів і ПАР, доцільно вивчити вплив ВХФА на всі стадії технологічного процесу, в тому числі й на процеси сушіння та випалу і насамперед на вплив ВХФА на фізико-механічні та експлуатаційні властивості випалених виробів із врахуванням безперервності технологічного процесу при одночасній дискретності окремих його стадій з метою оптимізації всього технологічного процесу виробництва та поліпшення якості кінцевої продукції.

В.С. Палейчук, С.А. Бондаренко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ МАЙОЛИКИ

Методом ротационной вискозиметрии изучено влияние отходов химического фрезерования алюминия (ОХФА) на реологическое поведение кера-

V.S. Paleychuk, S.O. Bondarenko

THE USAGE OF SOLUBLE CHEMICAL SIFTINGS IN THE TECHNOLOGY OF MAJOLICA

Employing the method of rotary viscosimetry, we study the influence of siftings of chemical alumina milling (SCAM) on the rheological behaviour of ceramic slip in the dynamic conditions, modeling ope-

мических шликеров в динамических условиях, моделирующих процессы шликерного литья в технологии керамики декоративного назначения.
Установлено, что химическая обработка ОХФА оказывает антикоагуляционное действие по отношению к керамическим шликерам, что находит отражение в уменьшении их реологических параметров и проявлении разжижающего эффекта.
На основании проведенных экспериментальных исследований дано физико-химическое обоснование относительно диапазона рекомендуемых концентраций ОХФА (0,5–0,75 %), обеспечивающих улучшение технологических параметров керамических шликеров. Изучена кинетика упрочнения (загустевания) керамических шликеров в статических условиях. Установлено, что химическая обработка ОХФА, повышая агрегативную и кинетическую устойчивость керамических шликеров, предупреждает их расслоение в объеме, обеспечивает стабильность реологических параметров в процессе шликерного литья.

rations of slip casting in processing of ornamental ceramics.
Through experiments performed, we determine that chemical treatment of SCAM causes an anticoagulation influence on ceramic slip, decreasing its rheological characteristics and development of fluxing effect.
According to the experimental surveys, we propose the physico-chemical substantiation of the recommended concentration range of SCAM (0,5–0,75 %), providing the enhancement of process variables of ceramics slip.
Furthermore, we study the kinetics of ceramics slip setting (thickening) in the static conditions. Specifically, we determine that the chemical treatment of SCAM (increasing aggregate and kinetics stability of ceramics slips), prevents their livering, protecting the stability of rheological characteristics in the process of slip casting.

1. *Мороз И.И.* Фарфор, фаянс, майолика. – К.: Техника, 1985. – 352 с.
2. *Палейчук В.С., Крупа А.А., Вакуленко Т.А.* Регулирование реологических свойств фарфоровых шликеров химическими отходами // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1995. – Вып. 2. – С. 58–61.
3. *Палейчук В.С., Крупа А.А., Вакуленко Т.А.* Влияние химических отходов на разжижение и фильтрационные свойства керамических шликеров // Там же. – 1996. – Вып. 3. – С. 58–61.
4. *Шутько А.П., Шабанов М.В., Бутченко Л.И.* Повышение качества строительных материалов введением в сырьевую массу раствора алюмината натрия // Там же. – 1995. – Вып. 2. – С. 62–63.
5. *Строительная* керамика. Справочник / Под ред. Е.Л. Рохваргера. – М.: Стройиздат, 1976. – 494 с.
6. *Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В.* Реология тиксотропных систем. – К.: Наук. думка, 1972. – 120 с.
7. *Методы* исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса / Под ред. А.И. Августинника, И.Л. Юрчака. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 432 с.
8. *Балезин С.А.* Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1972. – 292 с.
9. *Овчаренко Ф.Д., Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю.* Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1965. – 178 с.
10. *Пиевский А.И., Голубчикова В.В., Готкис А.И.* К вопросу о влиянии добавок ПАВ на реологические свойства системы глина–вода // Теплофизика и теплотехника. – 1970. – № 8. – С. 114–117.
11. *Круглицкий Н.Н.* Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1968. – 320 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
27 червня 2008 року