



УДК 691.434:666.3-183.2

ВЛИЯНИЕ НОВОГО ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ И КЕРАМИЧЕСКИХ ШЛИКЕРОВ¹

**В.С. Бессмертный¹,
Н.М. Здоренко²**

¹ Белгородский государственный технологический университет, Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

E-mail: vbessmertnyi@mail.ru

² ООО «Глазурит», 308002, г. Белгород, ул. Мичурина, 39А

E-mail: zdnatali@yandex.ru

Разработан состав трехкомпонентной органоминеральной добавки на основе оксифенолфурфурольных олигомеров для получения стабильных полиминеральных систем с низкой вязкостью. Изучено наиболее интенсивное изменение реологических параметров суспензий на основе каолинов и глин с новым комплексным разжижителем. Выявлено оптимальное соотношение компонентов в комплексном органоминеральном модификаторе для минеральных суспензий и керамических шликеров. Исследовано влияние нового диспергатора на реологические параметры керамического шликера.

Ключевые слова: минеральные суспензии, керамический шликер, комплексный органоминеральный модификатор, предельное динамическое напряжение сдвига, пластическая вязкость.

Теоретический анализ

Одним из перспективных направлений совершенствования технологии производства керамики, реальных путей экономии затрат и ресурсов является применение полифункциональных химических добавок.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению влияния на свойства дисперсных систем комплексных модификаторов, содержащих несколько компонентов. Именно представленные добавки позволяют одновременно решать несколько технологических задач, так как каждый из индивидуальных диспергаторов в комплексе предназначен для определенной цели [1-5].

Однако применение известных модифицирующих комплексов сопряжено с определенными трудностями: высокая стоимость компонентов, трудоемкая технология их получения и не достаточная эффективность в дисперсных системах. В связи с этим в керамическом производстве существует острая потребность в новых недорогих высокоэффективных комплексных добавках с различной совместимостью компонентов, которые улучшат реотехнологические свойства систем на стадии подготовки и формования структуры и повысят физико-механические свойства готовых изделий.

Экспериментальная часть

На первом этапе исследований использовались следующие материалы: Глуховецкий каолин КМ-1, глины Веско Гранитик и Веско Керамик. Каолин Глуховецкого месторождения состоит преимущественно из каолинита, минерала с относительно постоянной формой и размерами ячеек, имеющего высокую степень совершенства кристаллической структуры. Исследуемые глины по содержанию глинистых минералов относятся к каолинитгидрослюдистым глинам и представлены в большей степени минералами, относящимися к силикатам с не расширяющейся, жесткой структурной ячейкой.

В качестве компонентов новой комплексной разжижающей добавки предпочтены: ранее нами разработанный суперпластификатор СБ-ФФ – продукт поликонденсации флороглюцина и фурфурола [6] и достаточно широко применяемые в керамической и огнеупорной промышленности индивидуальные разжижители – триполифосфат натрия (ТПФН) и гидроксид натрия (NaOH) [7, 8].

Исходные каолиновые и глинистые суспензии готовились с водосодержанием 0.6 и 0.8 соответственно, т.е. близким к критической концентрации структурообразования.

¹ Работа выполнена при частичной грантовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Умник»: проект № 16945



Исследование влияния разрабатываемого комплексного модификатора на реологические свойства полиминеральных систем проводилось с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2М» с коаксиальными цилиндрами. Суммарное содержание компонентов добавки поддерживалось постоянным, изменялось только соотношение компонентов в разжижающих комплексах. Результаты получены при содержании комплексной добавки в суспензии 0.10–0.20% от массы дисперсной фазы.

Объектами на втором этапе исследований являлись: глины – Веско Гранитик, Веско Керамик, Латненская ЛТ-1; каолины – Глуховецкий КМ-1, Просяновский КС-1; шпат Вишневогорский, песок кварцевый, бой фарфоровый. Из представленных компонентов готовился методом мокрого помола в шаровой мельнице керамический шликер, применяемый для производства санитарно-керамических изделий. Тонкость помола определялась по остатку на сите 0063 (1.5-2%). Массовая доля дисперсной фазы составляла 60%. Содержание добавок в шликере соответствовало применяемому в практике содержанию заводской добавки и не превышало 0.10%. Сравнительный анализ реологических параметров проведен в соответствии с уравнениями Оствальда-Вейля и Бингама, определены коэффициенты k , n и параметры: предельное динамическое напряжение сдвига (τ_0), пластическая вязкость (η).

Подвижность керамического шликера оценивалось по времени истечения 100 мл шликера после выдерживания его в покое в течение 30 секунд (τ_1) и в течение 30 минут (τ_2), а также определяли коэффициент загустевания K_z как соотношение значений τ_2 и τ_1 [9].

Достоверность полученных результатов проверена методом математической обработки [10], а также с помощью программы Excel ЭВМ для вычисления погрешностей.

Результаты и их обсуждение

Изучение роли комплексных разжижителей при исследовании их влияния на реологические параметры каолиновых и глинистых растворов дает возможность определить состав нового разжижающего комплекса и выявить в нем оптимальное соотношение компонентов. При подборе данного соотношения в качестве критерия использовалось значение предельного динамического напряжения сдвига τ_0 , так как изменение данного показателя в наибольшей степени соответствует изменению таких технологических параметров суспензий, как оптимальная влажность [11].

Выбор органического компонента для разжижающего комплекса руководствовался тем, что по сравнению с аналогами, СБ-ФФ имеет большее число гидроксогрупп в элементарном звене молекулы, следовательно, большее значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Величина ГЛБ может иметь существенное влияние на величину удельной свободной поверхностной энергии на границе твердое тело – раствор и на реологические свойства дисперсий.

В ходе эксперимента установлено, что введение в минеральные суспензии триполифосфата натрия или гидроксида натрия в качестве индивидуальных добавок, как и введение СБ-ФФ не приводит к столь эффективному разжижению дисперсий, как при применении разрабатываемого комплексного модификатора.

На рисунке 1 показано влияние соотношения компонентов СБ-ФФ, ТПФН и NaOH в комплексной трехкомпонентной добавке на предельное динамическое напряжение сдвига (τ_0) и пластическую вязкость ($\eta_{пл}$) суспензий каолина и глин.

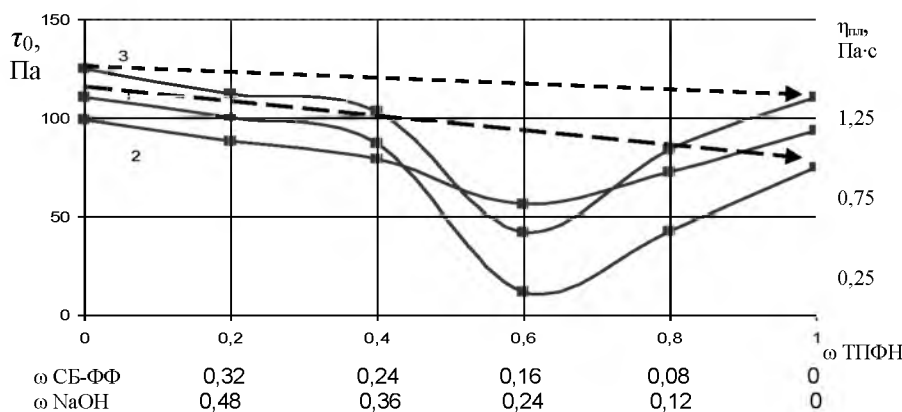


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов комплексной добавки СБ-ФФ+ТПФН+NaOH на предельное динамическое напряжение сдвига (τ_0) и пластическую вязкость ($\eta_{пл}$) суспензий: 1 – каолин Глуховецкий; 2 – глина Веско Керамик; 3 – глина Веско Гранитик



Исследования на суспензиях каолина показали (см. рис. 1), что τ_0 снижается до минимальных значений при введении трехкомпонентной комплексной добавки при следующем соотношении компонентов соответственно: СБ-ФФ:ТПФН:NaOH = 16 масс.% :60 масс.% : 24 масс.%.

Данное соотношение и является оптимальным, так как наблюдается значительно большее снижение предельного динамического напряжения сдвига суспензии, чем предполагаемое в соответствии с правилом аддитивности (см. рис. 1, пунктирная линия).

Закономерности, полученные для каолина, проявляются и в суспензиях глин Веско Гранитик и Веско Керамик. Однако улучшение реологических параметров при таком соотношении проявляется в меньшей степени, чем в суспензиях каолина, что очевидно вызвано снижением доли алюмоокислородных соединений в составе глин. Экспериментально выявлено, что наиболее интенсивное изменение реологических параметров для суспензий глин проявлялось при содержании добавок 0.20% от массы твердой фазы.

Как показали исследования, влияние разжижающих добавок на различные составляющие шликера не равнозначно, поэтому было проведено дополнительные исследования влияния модификаторов на керамический шликер в целом. Комплексные модификаторы вводились непосредственно в керамический шликер. Массовая доля дисперсной фазы составляла 60%. Рецепт керамического шликера представлен в табл. 1 (за основу использовался состав шликера, который применяется для производства санитарно-керамических изделий в ООО «ОСМ и БТ»).

Таблица 1
Рецепт керамического шликера

Наименование материала	Содержание компонентов, мас. %
Глина Веско Гранитик	9
Глина Веско Керамик	12
Глина Латненская ЛТ-1	3
Каолин Глуховецкий КМ-1	22
Каолин Просяновский КС-1	6
Шпат Вишневогорский	15
Песок Новиковский	22
Бой фарфоровый	11

Для сравнительной оценки эффективности разработанного органического модификатора исследовалось также влияние на свойства шликера производственной комплексной добавки, состоящей из реотана, соды и жидкого стекла, а также индивидуальных компонентов: реотана, СБ-ФФ, ТПФН.

Типичные реологические кривые керамического шликера с некоторыми добавками представлены на рис. 2.

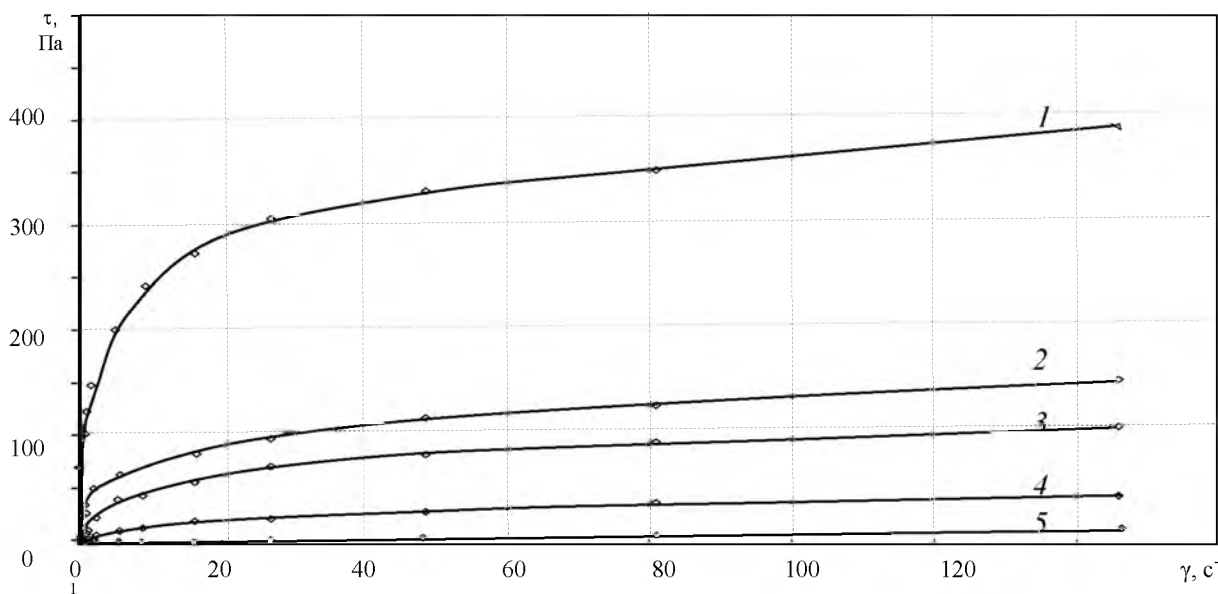


Рис.2. Типичные реологические кривые керамического шликера с различными добавками: 1 – без добавок; 2 – СБ-ФФ; 3 – ТПФН; 4 – комплекс СБ-ФФ+ТПФН 0,10 % p-p; 5 – комплекс СБ-ФФ+ТПФН+NaOH 0,10 % p-p

Как видно из рис. 2, при $V/T=0,6$ только при введении комплексной добавки СБ-ФФ+ТПФН+NaOH происходит наилучшее изменение реологического характера течения суспензии.



Определено также влияние добавок на некоторые технологические параметры шликера. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Реологические параметры керамического шликера

Вводимая добавка	k	n	τ_0 , Па	$\eta_{пл}$, Па·с	t_1 , с	t_2 , с	K_3
Без добавок	73	0.46	300	0.57	-	-	-
0.10 % NaOH	65	0.58	210	0.32	-	-	-
0.10 % реотана	25	0.66	90	0.26	-	-	-
0.10 % СБ-ФФ	28	0.65	95	0.31	-	-	-
0.10 % ТПФН	15	0.94	66	0.24	55	86	1.6
Комплекс: 0.030 % реотана+ 0.050 % жидкого стекла+ 0.020 % соды	8	0.95	20	0.20	59	94	1.6
Комплекс: 0.020 % СБ-ФФ+ 0.080 % ТПФН	0.05	0.97	2	0.12	14	17	1.2
Комплекс: 0.016 % СБ-ФФ+ 0.060 % ТПФН+ 0.024 % NaOH	0.035	0.98	0	0.09	13	15.5	1.2

Из табл. 2 видно, что введение в шликер индивидуальных добавок: соды, жидкого стекла, реотана, СБ-ФФ, ТПФН, NaOH (в количестве 0.10%) не изменяет структурированного характера суспензии, так как коэффициент n при этом увеличивается незначительно, хотя наблюдается значительное изменение значений реологических параметров шликера. При введении комплекса СБ-ФФ+ТПФН+NaOH предельное динамическое напряжение сдвига τ_0 приближается к нулю, а значение коэффициента n приближается к единице, что свидетельствует о переходе от структурированного характера течения к ньютоновскому.

Содержание комплексных добавок в керамическом шликере, необходимое для достижения требуемых реотехнологических параметров (0.10%) меньше, чем требовалось для наиболее интенсивного снижения реологических параметров глин (0.20%). Это объясняется тем, что в состав исследуемого шликера входят каолин, песок, шпат, молотый бой фарфоровых изделий, для которых требуется меньший расход добавок, а их суммарное содержание превышает содержание глины.

Экспериментально подтверждено, что органоминеральный модификатор СБ-ФФ+ТПФН+NaOH значительно снижает время истечения шликера и коэффициент загустевания, что свидетельствует о повышении агрегативной устойчивости шликера с комплексной добавкой.

На основе комплексного изучения реологических свойств исследуемых дисперсных систем установлено, что разработанный органоминеральный разжижитель более эффективен по сравнению с производственной добавкой на основе импортного дефлокулянта – реотана. Поэтому имеется возможность замены данного дорогостоящего разжижителя на отечественную конкурентоспособную добавку СБ-ФФ+ТПФН+NaOH, и при этом усовершенствовать качественные показатели выпускаемой продукции

Выводы

В результате проведенных исследований установлен состав новой высокоэффективной трехкомпонентной органоминеральной комплексной добавки на основе оксифенолфурфурольных олигомеров (СБ-ФФ+ТПФН+NaOH) для получения концентрированной дисперсной системы (суспензий, шликеров) с низкой вязкостью.

Выявлено оптимальное соотношение компонентов в разрабатываемом модификаторе для исследуемых полиминеральных систем (СБ-ФФ:ТПФН:NaOH = 16 масс. % : 60 масс. % : 24 масс. %).

Установлено, что органоминеральный комплекс СБ-ФФ+ТПФН+NaOH позволяет целенаправленно регулировать реологические свойства каолиновых, глинистых суспензий, литейных керамических шликеров, и рекомендуется к широкому промышленному внедрению.



Список литературы

1. Баран А.А. Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // Успехи химии. – 1985. – Т.54. – № 7. – С.1100-1126.
2. Соломатов В.И., Черкасов В.Д. Создание новых поверхностно-активных веществ с применением биотехнологии для использования в строительстве // Известие вузов. Строительство. – 1999. – №12. – С.25-33.
3. Качала Т.И., Лапин В.В. О течении высококонцентрированных каолиновых суспензий стабилизированных анионными полиэлектролитами // Коллоидный журнал. – 1983. – Т.45. – №4. – С.665-674.
4. Балкевич В.Л. Органические добавки в производстве керамики и огнеупоров // Стекло и керамика. – 1980. – №5. – С. 46-51.
5. Басенкова В.Л., Филипенко Т.А., Ищенко А.В. Структурно-реологические свойства водоугольных суспензий в присутствии реагентов разжижителей // Химия твердого топлива. – 1988. – № 5. – С.125-129.
6. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Здоренко Н.М. Суперпластификатор СБ-ФФ как добавка для цементных и бетонных смесей // Известие вузов. Строительство. – 2006. – № 10. – С.16-20.
7. Гончаров Ю.И., Дороганов Е.А. Исследование реологических характеристик модельной системы каолин- $R(R_2)SO_4$ // Известие вузов. Строительство. – 2004. – №6. – С.35-41.
8. Сивчиков М.Г., Панашенко А.И., Каганова И.В. Разжижение шликера на основе мергельных глин // Стекло и керамика. – 1980. – №2. – С.19-22.
9. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1968. – 320 с.
10. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
11. Слюсарь А.А., Слюсарь О.А., Здоренко Н.М. Реологические свойства и критическая концентрация структурообразования суспензий каолина с комплексными добавками // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С.35-36.

NEW THREE-COMPONENTIAL ORGANOMINERALNOGO'S INFLUENCE OF MODIFIER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CLAY SUSPENSIONS AND CERAMIC SHLIKEROV

**V.S.Bessmertny¹,
N.M. Zdorenko²**

¹ Belgorod Shukhov State Technological University, 46, Kostyukov St., Belgorod, 308012, Russia

E-mail: vbessmertnyi@mail.ru

² Open company «Glazurit», 39 A, Michurin St., Belgorod, 308002, Russia

E-mail: zdnatali@yandex.ru

Structure of a three-componental organomineralny additive on the basis of oksifenolfurfurolny oligomer is developed for receiving stable polymineral systems with low viscosity. Most intensive change of rheological parameters of suspensions on the basis of kaolins and clay with a new complex flux oil is studied. Optimum ratio of components in the complex organomineralny modifier for mineral suspensions and a ceramic shliker is revealed. Influence of a new dispergator on rheological parameters of a ceramic shliker is investigated.

Keywords: mineral suspensions, ceramic shliker, complex organomineralny modifier, limiting dynamic tension of shift, plastic viscosity.