

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(повне найменування інституту, факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 541-1

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри: чл. кор. НАНУ

_____ Б.Ю. Корнілович
(підпис) (ініціали, прізвище)

« 21 » травня 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

**на тему: «Оптимізація процесів виробництва керамічної плитки з
використанням поверхнево-активних речовин»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХМ-61м
Воробйова Катерина Володимирівна _____

Керівник:

Доцент, кандидат технічних наук, доцент
Павленко В.М. _____

Рецензент:

Доцент, кандидат технічних наук, доцент
Токарчук В.В. _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних посилань.
Студентка _____

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(повне факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри: чл. кор.НАНУ

_____ **Б.Ю. Корнілович**
(підпис) (ініціали, прізвище)

« 21 » травня 2018 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Воробйовій Катерині Володимирівні**

1. Тема дисертації «Оптимізація процесів виробництва керамічної плитки з використанням поверхнево-активних речовин», науковий керівник дисертації Павленко Володимир Михайлович, доцент, кандидат технічних наук, доцент, затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с
2. Термін подання студентом дисертації: 18.05.2018
3. Об'єкт дослідження: збільшення міцності виробів з глини Веселовського родовища, яка використовується для виготовлення якісної керамічної плитки, шляхом знайдення оптимальних умов; введення поверхнево-активної речовини – поліметилгідрогенсилан – з метою поліпшення якості та зниження енерговитрат.
4. Предмет дослідження: знаходження оптимальних показників вологості та тиску пресування глинистих зразків, процес напівсухого пресування глинистої сировини у присутності ПАР.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: вивчення впливу умов напів-сухого пресування (вологість, тиск пресування та відсотковий вміст ПАР) на міцність та зменшення енерговитрат керамічних зразків.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 15 слайдів.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 2 публікації тез на конференціях.
9. Дата видачі завдання: 01.09.2017

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проведення аналітичного огляду наукової літератури	Вересень – Жовтень 2017 р.	
2	Постановка мети, задач дослідження	Листопад 2017 р.	
3	Підбір методів та методик для проведення експериментальної частини	Грудень 2017 р.	
4	Вивчення основних фізико-хімічних характеристик вихідної сировини	Січень 2018 р.	
5	Відпрацювання методик хімічного аналізу глинистої сировини	Лютий 2018 р.	
6	Дослідження зразків при різних вологостях и тисках, вибір їх оптимальних показників.	Березень 2018 р.	
7	Дослідження впливу поверхне-активної речовини	Квітень 2018 р.	
8	Оформлення магістерської дисертації, підготовка слайдів, доповіді	Травень 2018 р.	

Студент
К.В.

(підпис)

Воробйова
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації
В.М.

(підпис)

Павленко
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Дипломна магістерська дисертація займає 72 сторінок, містить 6 рисунків, 7 таблиць, 38 літературних посилань.

Об'єкти дослідження – збільшення міцності виробів з глини Веселовського родовища, яка використовується для виготовлення якісної керамічної плитки, шляхом знайдення оптимальних умов; введення поверхнево-активної речовини – поліметилгідрогенсилан – з метою поліпшення якості та зниження енерговитрат.

Мета роботи – визначення міцностних характеристик ущільнених дисперсій глини Веселовського родовища з додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР), експериментальне вивчення міцності при стисканні при одночасній зміні вологості та тиску пресування вихідної маси. За допомогою математичного планування та оптимізації процесу експерименту значно зменшити кількість експериментів та визначити оптимальні значення основних параметрів.

Експериментальне вивчення міцності на стиск при одночасній зміні вологості і тиску пресування вихідної проби, за допомогою методів математичного планування і оптимізації експерименту дає можливість значно зменшити кількість необхідних експериментів і визначити оптимальні значення основних параметрів.

У даній роботі вивчені властивості вихідного матеріалу - каолінової глини, характеристики структури, описаний метод напівсухого пресування, побудована математична модель процесів структуроутворення при напівсухому методі пресування, знайдені оптимальні значення вологості і тиску пресування, на основі яких проведено експеримент з ПАР за результатами якого, зроблені висновки щодо впливу ПАР на процес пресування виробів.

Достовірність роботи забезпечується шляхом використання хімічного, рентгенофазового методів аналізу.

Практичне значення роботи: результати роботи можуть бути використані при оновленні технологічних ліній з виробництва керамічної плитки на виробництві.

НАПІВСУХЕ ПРЕСУВАННЯ, ГЛИНА, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ,
ПЛАНУВАННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ,
РЕНГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ, МАТЕМАТИЧНА
МОДЕЛЬ, ПОВЕРХНЕВО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ОБЛИЦЮВАЛЬНИХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ	9
1.1 Стан ринку будівельних облицювальних матеріалів.....	9
1.2 Характеристика сировини, допоміжних матеріалів, енергетичних носіїв для виготовлення плитки.....	12
1.3 Структуроутворення в глинистих дисперсіях.....	16
1.3.1 Утворення первинних структур – гранул.....	16
1.3.2 Утворення гранично концентрованих структур і їх перехід в коагуляційно-конденсаційні в діапазоні тисків пресування 50-1000 кг / см ²	17
1.3.3 Роль кристалічної будови мінералів в утворенні дисперсних структур під тиском.....	19
1.4 Метод напівсухого пресування.....	21
1.4.1 Приготування прес-порошків.....	21
1.4.2 Формування і отримання керамічних матеріалів з глинистих мінералів.....	25
1.4.3 Пресування.....	28
1.4.4 Сушка.....	33
1.4.5 Випал.....	34
1.5 Енергозберігаючі технології у виробництві керамічної плитки.....	35
1.5.1 Споживання енергії на різних стадіях виробничого Циклу.....	37
2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	41
2.1 Об'єкти дослідження.....	41

2.2 Приготування зразка.....	41
2.2.1 Підготовка зразка до дослідження.....	41
2.2.2 Методика експерименту.....	41
2.2.3 Пресування.....	42
2.2.4 Сушка і випалення зразків.....	42
2.3 Приготування зразка з ПАР.....	42
2.4 Хімічний аналіз.....	43
2.5 Рентгенофазовий аналіз.....	43
2.6 Методи експериментального планування експеримента.....	44
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	50
3.1 Глина Веселовського родовища	50
3.2	
Поліметилгідрогенсилан.....	51
3.3 Дослідження характеристик глини Веселовського родовища...53	
3.3.1 Хімічний аналіз.....	53
3.3.2 Рентгенофазний аналіз.....	54
3.4 Експериментальні данні та результати.....	56
3.5 Дисперсійний аналіз за результатами випробування обпалених зразків глини.....	60
3.6 Експериментальні данні та результати з додаванням ПАР.....	65
ВИСНОВКИ.....	68
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ.....	69

ВСТУП

Ринок керамічної плитки, на відміну від товарів першої необхідності, може слугувати індикатором купівельної спроможності населення, позаяк будівництво або ремонтно-відновлювальні роботи потребують коштів, які виходять далеко за межі поточних витрат домогосподарств.

Рівень розвитку будівництва говорить про економічний стан країни та рівень життя її населення. Так, фаза спаду й кризи в економіці найперше відчувається саме у будівництві, бо темпи падіння його обсягів чи не найбільші серед інших галузей народного господарства.

Удосконалення технології оздоблювальних керамічних матеріалів на основі науково-технічних досягнень набуває актуального значення.

Сучасна технологія керамічних будівельних матеріалів і виробів заснована на застосуванні багатокomпонентних сировинних сумішей полімінеральної складу [1,2], поточно-конвеєрних ліній з швидкісними режимами сушіння і випалу [3,4], механізації і автоматизації виробничих процесів. У цих умовах велике практичне значення набувають способи управління процесами формування структури виробів на стадіях масопідготовки і формування. Управління цими процесами здійснюється регулюванням хімічного, мінералогічного та гранулометричного складів [5], вологісного стану формувальної суміші [6], застосуванням механічних, теплових і електромагнітних впливів, введенням хімічних добавок [7]. Останнє отримало широке застосування [8,9], оскільки є найбільш доступним способом регулювання властивостей формувальної суміші і готових виробів.

У зв'язку з цим дослідження закономірностей використання хімічних добавок на етапах підготовки сировини і формування керамічних виробів з урахуванням мінералогічного складу шихти є актуальним.

Мета роботи – вдосконалення технології і поліпшення властивостей керамічних облицювальних виробів на основі глинистої сировини модифікуванням структури сирцю поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Об'єкти досліджень – глина Веселовського родовища та поверхнево активна речовина – поліметилгідрогенсилан, призначені для отримання керамічних облицювальних виробів.

Теоретичною і методологічною основою досліджень є розробки вітчизняних і зарубіжних вчених в галузі матеріалознавства, фізичної та колоїдної хімії, інженерної геології, технології кераміки, що належать до глинистих дисперсним матеріалами.

При проведенні досліджень використовувалися фізико-хімічні методи оцінки характеристик структури: хімічний, рентгенофазовий аналізи; методи активного планування експериментів, регресійний метод аналізу.

Наукова новизна роботи:

- вплив тиску та вологості;
- вивчено вплив ПАР на процеси формування структури глиномістких дисперсних матеріалів з урахуванням їх мінералогічного складу;
- підтверджено вплив добавок ПАР на процеси формування мікроструктури сирцю і науково-обгрунтоване їх застосування при виробництві керамічної плитки напівсухим способом пресування;

- показано, що застосування ПАР у складах Веселовської глини дозволяє поліпшити її формувальні властивості і стабілізувати фізико-механічні показники якості одержуваних керамічних матеріалів.

Достовірність отриманих результатів забезпечена застосуванням в дослідженнях науково обґрунтованих методик, комплексних оцінок складу, структури і властивостей керамічних матеріалів; методів планування експериментів; використанням лабораторного обладнання; використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу (хімічного, рентгенографічного та електронно-мікроскопічного, комплексного термічного).

СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА ОБЛИЦЮВАЛЬНИХ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

1.6 Стан ринку будівельних облицювальних матеріалів

Рівень розвитку будівництва говорить про економічний стан країни та рівень життя її населення. Так, фаза спаду й кризи в економіці найперше відчувається саме у будівництві, бо темпи падіння його обсягів чи не найбільші серед інших галузей народного господарства. Найбільш обсяг споживання керамічної плитки був 2008 році і склав 60 млн.м². Світова економічна криза (2008-2010рр.) негативно вплинула на будівельну галузь України. Сприятливі прогнози відносно об'ємів житлового і нежитлового будівництва, які спостерігалися протягом 2006-2007 років, а відповідно, і збуту більшості будівельних матеріалів - виявилися нездійсненими і потребували істотного корегування. У 2009 році відбулося різке падіння ринку на 30% - до 42 млн.м² [10].

Отже, враховуючи вище зазначене, можна дійти висновку, що кризове зростання цін спровокувало падіння об'ємів споживання облицювальних матеріалів майже на третину. У 2010 році відновився ріст споживання до 45,2 млн. Виробники розраховували на стабілізацію і підйом ринку в 2011-2012 рр. у рамках підготовки країни до Євро-2012. Починаючи з 2013 року ринок керамічної плитки України знову почав падати, досягнувши у 2015 році мінімуму – 33 млн.м², що майже в два рази менше ніж у 2008 році.

Сьогодні важко знайти галузь, яка б не переживала важкі часи, викликані глобальним економічним потрясінням. Проте експерти упевнено прогнозують благополучне майбутнє ринку будматеріалів, який розвиватиметься найближчими роками, не дивлячись на кризу, отже дана ситуація відіб'ється й на ринку керамічної плитки. За підсумками 2016

року значних змін на ринку керамічної плитки експерти в більшості своїй не прогнозують, чекаючи відродження ринку нерухомості в цілому, "наміченого" на 2018 р.

Починаючи з 2008 року в Україні відбувся стабільний ріст виробництва керамічної плитки, зумовлений введенням в експлуатацію нових виробничих потужностей, досягнувши максимуму у 2012 році – 61,3млн.м²;

З 2012 року по сьогоднішній день відмічається падіння виробництва, за рахунок ринкових факторів.

Найбільше падіння виробництва – 14%, відбулося у 2014 році внаслідок падіння як внутрішнього ринку так і експорту. Виробництво у 2015 році склало 44,9 млн.м², що на 16 млн.м² менше ніж у 2008 році.

За даними Державної служби статистики України, виробництво плитки і плит керамічних в країні (без врахування АР Крим і м.Севастополя, частини Донецької і Луганської областей) в червні 2016 року відносно червня 2015 року збільшилось на 4,5%, до 3,7 млн.м². В порівнянні з травнем місяцем виробництво виросло на 2,8%. В цілому у першому півріччі 2016 року відносно аналогічного періоду 2015-го об'єм виробництва вказаної продукції досяг 20,04 млн. м². У серпні 2016 року відносно серпня 2015 виробництво збільшилось на 25,2%, до 4,62 млн.м². це найкращий місячний результат роботи галузі за період починаючи з 2014 року. В порівнянні з липнем місяцем зафіксовано зріст показника на 24,5%. У січні-серпні об'єм виробництва вказаної продукції досяг 28,37млн.м². Виходячи з ринкових трендів, які склалися у червні-серпні, очікується, що по закінченню календарного року виробництво плитки і плит керамічних може досягти рівня не нижчого ніж у 2015 році (дані викладені 13 жовтня 2016 року) [10].

В 2015 році було вироблено 44,9 млн. м² керамічної плитки та керамограніту. Найбільший об'єм виробництва у 2015 році у Харківського Плиткового Заводу - 12,7 млн. м², що склало 28% від загального об'єму. На другому місці за об'ємом виробництва Атем – 10,2 млн. м² (23%). Третій по величині виробник у 2015 році Cersanit – 10 млн. м² (22%) [10].

Характеризуючи ринок керамічної плитки України, експерти відзначають значне падіння об'ємів вітчизняного виробництва і зниження частки імпорту.

Якість вітчизняної плитки покупця вже не влаштовує. В Україні завжди вміли працювати з білою глиною, або, як її ще називають, каоліном – основним матеріалом не тільки для виробництва керамічної плитки, але й порцеляни та фаянсу. В країні достатньо власних запасів глини, сконцентрованих переважно в Донецькій та Полтавській областях. Є й потужні виробники, продукція яких знаходить попит, у тому числі й за кордоном.

Більше половини продажів на внутрішньому ринку припадає на імпортні облицювальні матеріали, що надходять практично з усіх країн-виробників: Іспанії, Італії, Туреччини, Словаччини, Греції, Англії, Румунії, Німеччини, Португалії, Чехії, Франції, Польщі, Голландії, Угорщини, ОАЕ, Єгипту, Канади, США, Фінляндії тощо. В незначній кількості потрапляє на український ринок і плитка з країн СНД.

Найбільший обсяг імпорту керамічної плитки в Україну був у 2008 році – 33,1 млн. м² (55% від загального об'єму ринку). Девальвація гривні у 2009 році призвела до різкого падіння імпорту керамічної плитки в Україну на 69%. У 2013 році імпорт сягнув 21 млн. м кв. Різке падіння економіки у 2014 і 2015 роках призвело до рекордного скорочення імпорту. У 2015 році об'єм імпорту в Україну склав лише 7,5 млн м², що становить 23% від загального об'єму ринку [10].

При цьому відсоток зарубіжної продукції як і раніше високий. Не дивлячись на те, що Україна володіє світовими запасами глин, використовуваних для виробництва кераміки, вітчизняні підприємства не забезпечують потреби країни в ній навіть наполовину. У одній Донецькій області здобувають більше 50 видів корисних копалини, вживаних в керамічному виробництві. Але головні споживачі українських глин і каоліну — іноземні виробники плитки. У країни далекого зарубіжжя вивозиться більше половини здобутих матеріалів.

Український кахель витримує конкуренцію лише в дешевому і середньому ціновому сегментах, залишаючи іспанським і польським виробникам нішу дорогої плитки.

1.2 Характеристика сировини, допоміжних матеріалів, енергетичних носіїв для виготовлення плитки

Сировина, що використовується у виробництві керамічних виробів, підрозділяється на основну і допоміжну. У свою чергу, основна сировина підрозділяється на пластичну і непластичну [11].

Пластичні матеріали – каолінові, вогнетривкі, тугоплавкі і легкоплавкі глини, в тому числі і пластифікуючі добавки - бентоніти. Непластичні матеріали в залежності від характеру дії поділяються на опіснюючі (шамот, одержаний шляхом випалу глин і каолінів, бій випалених виробів, кварцовий пісок та ін.) і плавні (польовий шпат або його замітники, пегматити, тальк, доломіт, крейда тощо). Плавні в сирій масі діють як опіснюючі добавки [12].

Глини, які є найважливішим компонентом у виробництві керамічних виробів, складаються з багатьох мінералів переважно силікатного походження.

Глини – високодисперсний продукт розкладу та вивітрювання найрізноманітніших гірських порід (переважний розмір часток - менше 0,01 мм). Здатні утворювати з водою пластичну масу, яка зберігає надану їй форму, а після сушки та випалу набуває каменеподібних властивостей.

Найкращою глинистою сировиною у виробництві плиток є високоякісні пластичні глини – ті, які спікаються при низьких температурах та мають високу зв'язну здатність. Основною сировиною для виробництва плитки є глиниста сировина. Глини поділяються на моно- та полімінеральні. Каолінітові глини малоприсадатні для виробництва плитки, так як вони не спікаються при випалі включно до 1300°C, луги в них присутні в незначній кількості. Каолініто-монтморілонітові та монтморілоніто-каолінітові глини також є малоприсадатною сировиною для виробництва плитки. Маса з цих глин високочутливі до сушіння та випалу. Крім того ці глини містять велику кількість лужноземельних оксидів, тому маси на основі цих оксидів мають короткий інтервал випалу.

Найкращими для виробництва є глини каолініт-гідрослюдистого або гідрослюдисто-каолінітового складу (наприклад , каолініт-гідрослюдисті глини помірно- або середньо пластичні), а також глини вказаного типу з незначним вмістом монтморілоніту з вмістом Al_2O_3 18-35%. Ці глини, як правило, є високодисперсними з високим вмістом часток розміром менше 1 мкм.

Маса на основі таких глин добре пресуються, мають хороші сушильні властивості, мають низьку температуру спікання та широкий інтервал випалу. Тому для виробництва використовується глина Веселовського родовища.

Глина Веселовського родовища [13]. Глина Веселовського родовища за мінералогічним складом є каолініт-гідрослюдистою з домішками кварцу, можливі включення циркону рутилу, ільменіту, анатазу, тобто належить до групи полімінеральних глин. Мінералогічний склад глини наступний: каолін 41%, гідрослюда 32%, кварц 27%. Веселовська глина тонкодисперсна: вміст часток з розмірами менше 1 мкм складає 61,52%. Якість плитки для підлоги значною мірою залежить від вмісту фракції менше 1 мкм в масі. Оптимальна кількість цієї фракції повинна лежати в межах 60-75%. Гранулометричний склад глини наступний: 1-0,5 мм – 0,14%, 0,5- 0,2 мм – 0,9%, 0,2-0,05 мм – 4,92%, 0,05-0,01 мм – 4,28 %, 0,01-0,005 мм – 6,58%, 0,005-0,001 мм – 21,66%, менше 0,001мм – 61,52%.

Склад глинистих матеріалів впливає на технологічні властивості сировини – пластичність, повітряну й вогневу усадку, вогнетривкість, температуру, інтервал спікання , і значною мірою визначає області можливого використання сировини.

Як вогнетривкі так і тугоплавкі глини в більшій або меншій мірі запісочені. Вплив кожної складової хімічного складу глинистих матеріалів визначається не тільки кількісно, а також видом мінералу й фізичним станом цієї складової.

Високий вміст SiO_2 вказує на те, що глина запісочена, відповідно плитка буде мати високу міцність у висушеному й випаленому стані.

Високий процентний вміст Al_2O_3 (30,95%) зумовлює вогнетривкість глин. Спікання Веселовської глини характеризується наступними показниками: при температурі 1050°C водопоглинання складає – 11,3%, при температурі 1100°C – 8,6%, при температурі 1150°C – 2,4%, при температурі 1200°C – 2,4%.

Сполуки заліза, які входять до складу глини у вигляді гідроксидів заліза - лимоніту, гематиту, магнетиту та знаходяться у тонко дисперсному стані, не виявляють негативного впливу, а також знижують вогнетривкість глини, сприяють ранньому спіканню глини та розширюють інтервал випалу.

До складу сировинної суміші окрім глини входить ще кварцовий пісок, нефелін-сієніт та бій плитковий.

Кварцовий пісок – рихла сипуча порода, яка складається із дрібних уламків і зерен різного розміру. В кварцовому піску наявність сторонніх включень не допускається, вміст зерен розміром більше 10 мм не має перевищувати 0,5% по масі [14].

Кварцовий пісок та бій плитковий додають як опіснювачі для зниження садки при сушці та випалі. Опіснюючі матеріали беруть активну участь в зміні не тільки властивостей маси, але і в формуванні структури черепка виробу, впливаючи на їх фізико-хімічні властивості.

Нефеліновий-сієніт. В якості плавня використовують нефеліновий-сієніт. Нефеліновий сієніт ($\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$) є гірською породою, в якій окрім мінералу нефеліну, міститься мікроклін, альбіт, слюди і в невеликих кількостях інші мінерали. Початок спікання нефеліновий-сієніту при температурі 1060°C , твердість по шкалі Маоса 6, плавиться нефеліновий-сієніт в залежності від вмісту лугів в інтервалі температур від 1150 до 1200°C . Нефеліновий-сієніт утворює розтоп за рахунок власного переходу в розплав. Вплив плавнів в масі неоднаковий. При випалі плавні сприяють утворенню легкоплавкої фази, знижують температуру випалу виробів, підвищують густину випаленого виробу, міцність черепка та водопоглинання [14].

1.3 Структуроутворення в глинистих дисперсіях

Природні глини, використовувані в промисловості, зазвичай складаються з декількох глинистих мінералів в різному процентному співвідношенні. Кожен з компонентів, володіючи чітко вираженою індивідуальністю кристалічної структури і фізико-хімічними властивостями поверхні, може істотно змінювати властивості одержуваних структур виробів, а отже, і параметри технологічного процесу [15].

1.3.1 Утворення первинних структур – гранул

Структури висококонцентрованих дисперсій глинистих мінералів, утворених при стисненні системи, відносяться до числа пористих об'єктів. Їх механічні характеристики залежать як від молекулярних властивостей поверхні твердої фази, так і від структурних факторів пористого каркаса, що визначаються багато в чому фракційним складом, нормою і властивостями первинних структурних агрегатів – гранул. Процес грануляції здійснювався при одночасному перемішуванні і зволоженні порошків в чашеобразной мешалке – грануляторі.

Зародками гранул при такому способі грануляції є зволожені частки порошку. Збільшення числа зародків сприяє активізації процесу. При зіткненні зародків, що володіють надмірною кількістю вологи, з масою повітряно-сухого порошку відбувається перерозподіл дисперсійного середовища. В утворенні рихлих агрегатах зв'язок здійснюється зарахунок капілярних сил тяжіння, що досягають максимального значення при повному змочуванні поверхні [16]. Те, що відбувається в процесі окатування, зіткнення агрегатів різної маси і їх обертання сприяє ущільненню одних і руйнування інших гранул, можливої орієнтації складових їх елементів.

Одночасно з формуванням первинної дисперсної структури, руйнуванням рихлих агрегатів і утворенням більш точних і щільних гранул

йде безперервна міграція рідкої фази під дією капілярного тиску до найвужчим зазорам між частинками. Цей процес триває і при сталому діаметрі гранул, в ході завершення структуроутворення в їх обсязі. Чим вище дисперсність порошку, більше його ефективна питома поверхня і поверхнева енергія, тим більша кількість зародків необхідно для повної грануляції маси.

Максимальне використання структуроутворюючої поверхні мінералів при збільшенні вологості порошоків відповідає утворенню гранул, з найбільш розвиненим просторовим структурним каркасом. Дисперсні структури, утворенні при ущільненні таких гранульованих систем, володіють найбільшою міцністю і щільністю. Збільшення відстані між структуроутворюючими агрегатами при подальшому зволоженні впроваджується злиттям гранул з різкою зміною їх середнього діаметру. Структури, що формуються з таких гранульованих систем, характеризуються зниженням міцності і щільності [17].

1.3.2 Утворення гранично концентрованих структур і їх перехід в коагуляційно-конденсаційні в діапазоні тисків пресування 50-1000 кг / см²

Дослідження показали [17], що для кожного тиску пресування існує певна (оптимальна) кількість вологи, відповідно побудови структури максимальної міцності. Спостерігається зсув вологості початку структуроутворення і оптимальної вологості в бік їх зменшення при збільшенні тиску пресування.

Формування структур високих концентрацій обох мінералів при підвищенні тиску пресування супроводжується збільшенням їх обмінної ваги, міцності і зменшенням середньої товщини гідратних плівок.

Для структури каолініту в інтервалі тисків 100-150 кг / см² характерне незначне підвищення об'ємної ваги. Відстань між частинками на цій ділянці тисків постійна, хоча міцність при стисненні і умовний модуль деформації підвищуються. Структура переходить в IV структурно-механічний тип.

Подальше підвищення тиску пресування до 350 кг / см² сприяє збільшенню структурно-механічних констант, умовного модуля деформації і міцності на стиск. Еластичність системи зростає, а період істинної релаксації зменшується. Середня товщина гідратної плівки δ при 350 кг / см² становить 85 Å. Значне зниження δ (до 58 Å) спостерігається в діапазоні ущільнюючих зусиль 350-1000 кг / см². Об'ємна вага, стабілізуючись в діапазоні тисків 150-350 кг / см², в подальшому змінюється незначно.

У дисперсіях Веселовського каоліну, судячи з кривим зміни середньої товщини гідратної плівки, об'ємної ваги і міцності при стисненні, утворення гранично концентрованої структури починається при тиску 100 кг / см², а виникнення точкових контакт – при 250 кг / см². Збільшення тиску пресування вище 350 кг / см² призводить до диспергації і орієнтації структурних агрегатів, що підтверджується значним зменшенням відстані між частинками і деяким збільшенням об'ємної ваги дисперсії. Наявність ефекту орієнтації підтверджується пластифікуванням системи зі змінням співвідношення диформацій і переходом в V структурно-механічний тип [17].

1.3.3 Роль кристалічної будови мінералів в утворенні дисперсних структур під тиском

Порівняння процесу структуроутворення висококонцентрованих дисперсій Веселовського каолініта і Пижевського монтмориллоніта

показало, що зменшення загального числа можливих контактів утворення коагуляційної структури граничної концентрації дисперсій глинистих мінералів відбувається при більшому тиску пресування, а виникнення точкових контактів - при меншому.

Відносні деформації зі збільшенням тиску пресування розподіляються різному. У дисперсіях монтмориллонита частка пластичних деформацій безперервно зменшується з переходом структури при тиску 500 кг / см^2 із IV в III структурно-механічний тип, в дисперсіях каолинита пластичні деформації трохи знижуються з переходом з V в IV структурно-механічний тип. При зростанні тиску до $350\text{-}500 \text{ кг / см}^2$ система знову переходить в V тип.

Цей факт пов'язаний, очевидно, з особливістю кристалічної будови мінералів, а також зі складом обмінного комплексу і рухливістю дисперсійного середовища, пижевській монтмориллонит, володіючи високим ступенем дисперсності, здатний формувати дисперсні структури з великим числом контактів в одиниці об'єму. Вільна поверхнева енергія в поєднанні з незначною рухливістю води координованої іонами Са, складаючого, в основному, обмінний комплекс Пижевского монтмориллониту при підвищенні тиску пресування, обумовлює значну величину сил міжмолекулярної взаємодії, зменшують рухливість і перешкоджають витіснення гідратних плівок та утворення точкових контактів. В результаті цих явищ розтіку ущільнюючого зусилля найбільш істотно позначається на зростанні в'язкості і міцності структур. Поява точкових контактів підвищує жорсткість структурного каркаса, зменшуючи тим самим частку пластичних деформацій дисперсії.

Найбільші частки Веселовського каоліну мають незначний запас вільної поверхневої енергії. Середня товщина гідратної плівки на порядок вище, ніж у монтмориллонита. У складі обмінного комплексу знаходиться 13% іона Na. Це обумовлює великий ступінь рухливості

дисперсійного середовища, що полегшує орієнтаційний ефект під тиском. Орієнтуючись площинами перпендикулярно до осі стиснення системи, великі пластинки каолинита при утворенні структури під тиском розвивають значні пластичні деформації. Подолання енергетичного бар'єру з утворенням точкових контактів, враховуючи їх відносно малу кількість в одиниці об'єму, вимагає порівняно невеликого тиску пресування. При тиску пресування 500 кг / см^2 орієнтаційний ефект призводить до зміни співвідношення деформацій і переходу структури в V тип. Структурно-механічні властивості і умовний модуль деформації збільшуються [18].

У структурах обох мінералів на міцнісних характеристиках істотно позначається величина дисперсності, питомої поверхні і властивості дисперсійного середовища.

Проведені дослідження висококонцентрованих мінеральних дисперсій показали, що процес утворення просторових структур різних типів і відмінність їх властивостей обумовлені кристалічною будовою мінералів, фізико-хімічними властивостями їх поверхні і гідратаційної процесами [17].

Утворення структур граничної концентрації дисперсій глинистих мінералів стає можливим, коли товщина прошарку води в контактном зразку між частинками дисперсної фази досягає порядку 10^{-7} см і утворюються умови, при яких вільна енергія системи наближується до мінімуму, розклинюючий тиск набуває від'ємного значення, а гидратна оболонка втрачає стабілізуючі властивості [19].

Для кожного тиску пресування існує максимальна концентрація мінералу, вище якої структура не утворюється. Вона виявляється часткою ефективною питомою поверхні, покритою гідратними плівками мінімальної товщини, достатньої для утворення просторового каркаса в системі [20].

Зменшення ефективної поверхні глинистого мінералу при утворенні концентрованих структур призводить до зростання середньої товщини через труднощі переміщення більших структуроутворюючих елементів при пресуванні. Однак товщина гідратної плівки в зазорах між контактами зберігає той же порядок (10^{-7} см).

Підвищення тиску пресування призводить спочатку до диспергації структуроутворюючих агрегатів, а потім до деформування контактних поверхонь за рахунок деякого ущільнення елементів структури і до видавлювання гідратних плівок з контактних зазорів з переходом коагуляційної структури в коагуляційно-конденсаційну. Міцність гранично концентрованих і коагуляційно-конденсаційних структур визначається кристалічною структурою мінералу, величиною вільної поверхневої енергії, дисперсністю, числом контактів в одиниці об'єму системи і формою частинок.

Реологічна поведінка дисперсних структур залежить від характеру зміни їх структурно-механічних констант. У дисперсіях Веселовського каоліну збільшення умовно модуля деформації визначається рівномірним ростом всіх структурно-механічних констант. Форма частинок і властивості їх поверхні обумовлюють деформаційну поведінку їх структур: з підвищенням тиску визначається чіткий перехід з IV в V структурно-механічний тип [21].

1.4 Метод напівсухого пресування

1.4.1 Приготування прес-порошків

Керамічними прес-порошками називають високо-концентровані (мало вологі) дисперсні глинисті системи, які не володіють зв'язністю. Відсутність зв'язності обумовлює найбільш характерна властивість порошків - їх сипкість, т. е. превдоплинність в вихідному стані. Її

характеризують швидкістю витікання порошку під дією власної маси через отвір певного діаметра. Глиняні порошки повинні мати заданий зерновий (гранулометричний) склад і вологість, повинні мати однорідну пофракційну вологість і містити мінімальну кількість пилоподібної фракції. Всі ці характеристики впливають на пресування порошка – його здатність до максимального ущільнення при мінімальному тиску з утворенням при цьому виробів, що володіють однорідною щільністю, мінімальним пружним розширенням і відсутністю тріщин розшаровування.

Керамічні порошки готують сушильно-помольним і шлікерним способами.

При сушильно-помольному способі глину піддають послідовно грубому подрібненню, сушінню, помолу, просіву і зволоженню. Подрібнюють глину на валкових дробарках і перемелюють при допомозі стрижневих млинів, сушать в сушильних барабанах прямої дії, оскільки при протіканні в них небезпека сильного перегріву глини, часткової її дегідратації, і значної втрати пластичних властивостей. Температура газів, що надходять в барабан, становить зазвичай 600 – 800 ° С. Зниження її забезпечує більш однорідну пофракційну вологість, але зменшує продуктивність барабану. Підвищення температури понад вказані значення недоцільне, оскільки воно призводить до дегідратації дрібної фракції глини і обумовлює швидкий вихід з ладу вхідної секції барабана. Нормальна температура газів, що відходять повинна бути около 110-120 ° С. Різке підвищення температури свідчить про пересушування глини. Температура глини, яку вивантажують з сушильного барабана, становить 60-80 ° С. кінцева вологість 9-11% [22].

При проходженні глини через барабан змінюється її гранулометричний склад. Дрібні фракції, швидко висихаючи, стираються

до пилоподібного стану, а великі шматки, розпарюючись, злипаються у великі грудки. Це обумовлює велику вологісну неоднорідність висушеної глини, що утрудняє роботу помольних машин. Так, при середній вологості 8,5-12% вологість найбільш великих шматків досягає 15,5-19%. До того ж і в межах одного шматка відзначається значний перепад вологості. Деяке підвищення рівномірності сушки досягається пристроєм ланцюгових завіс в сушильних барабанах, які частково подрібнюють глину, створюючи тим самим умови для більш рівномірного її сушіння. Але навіть і з наявністю ланцюгових завіс сушильний барабан не можна вважати достатньо досконалим в технологічному відношенні агрегатом.

Просіють глину для відділення великих зерен порошку. Для цього використовують струнні сита, барабанні грохоти (бурати), що коливаються і вібраційні сита. На струнних ситах можна відділяти тільки дуже великі шматки глини, так як відстань між сильно натягнутими струнами значно змінюється внаслідок їх згинання.

При підготовці прес-порошків не завжди вдається після помелу отримати порошок з вологістю, необхідної і достатньої для пресування. Щоб забезпечити продуктивну роботу помольних машин і необхідну товщину помелу, доводиться іноді сушити і молоти глину при вологості трохи нижче пресувальної, а потім порошок знову зволожувати. Таке зволоження здійснюють розпиленням води в глиномішалку або парою в спеціальних апаратах.

Основна вимога, яку висувають до зволожуючого апарату, зводиться до того, щоб при зволоженні порошку глини не утворилися грудочки перезволоженого матеріалу, так звані «родзинки». Для цього воду подають в тонко розпиленому стані, а весь матеріал при цьому перемішують. Гарні результати виходять при зволоженні глини в підвішеному стані, тобто в

момент, коли вона виходить з бункера в змішувач. При зволоженні глиняного порошку паром якість набагато покращується: не з'являються тріщини розшаровування, зростають міцність і морозостійкість.

У всіх можливих випадках необхідно уникати повторного зволоження глинистого порошку, так як домогтися при цьому рівномірної вологості його вельми важко з таких причин: у сухому порошку великі зерна є вологими, а дрібні - більш сухими. Волога поверхня має завжди нижчу температуру, ніж суха. Тому пар в першу чергу конденсується на більш холодній вологій поверхні великих шматочків глини. Дрібна її фракція, найбільш суха, або зовсім не зволожується, або зволожується в меншій мірі, в результаті чого пофракційна вологість порошку не тільки не вирівнюється, але іноді навіть зростає.

Для вирівнювання вологості піддають порошок вилежуванні в бункерах. Однак цей процес протікає досить повільно. Протягом доби практично вирівнювання вологості досягається в межах одного зерна, а між окремими зернами воно ще не настає внаслідок відносно невеликої контактної поверхні між ними. Крім того, зволоження, поверхні зерен порошку знижує його сипкість, що в подальшому ускладнює його зберігання в бункерах і транспортування. Тому процес вилежування порошку слід вважати корисним, поліпшує його пресувальні властивості, але потрібно намагатися здійснювати цей процес за можливості без попереднього зволоження порошку.

Оптимальна вологість порошку залежить від прикладеного пресувального тиску. Екстремум на кривій «об'ємна маса пресування - вологість» відповідає оптимальній вологості при даному тиску. Знижена (проти оптимальної) вологість зумовить сухий контакт частинок порошку, підвищене внутрішнє тертя і знижену щільність пресування, а

перевищення оптимальної вологості - утворення водних плівок між пресованими частками і виключить їх безпосереднє контактування, що, в кінцевому рахунку, також знизить щільність пресування [22] .

При шлікерного способі підготовки прес-порошку глину в глінозбовтувачах розпускають гарячою водою в шлікер вологістю 40-45%. Потім його під тиском 0,25 МПа накачують для відділення кам'янистих включень в дугові сита, звідки очищеним він зливається у відкриті шламбасейни місткістю 2500 або 6000 м³, обладнані крановими мішалками. У них також надходить для барботажа компресорне повітря. З шламбасейну шлікер насосом подають в распилювальну сушарку, звідки порошок з вологістю 10% надходить через контрольне сито в витратні бункера.

Шлікерний спосіб має великі переваги перед сушильно-помольним. При ньому в одному агрегаті - распилювальної сушарки - поєднуються процеси сушіння і грануляції глини, різко поліпшуються умови виробничого комфорту, процес може бути автоматизований.

Прес-порошок, отриманий в распилювальних сушарках, має велику вологості однорідністю, практично не містить пилоподібної фракції, за гранулометричним складом наближається до монофракціонному, з нього при пресуванні легко видаляється повітря, внаслідок чого порошок рівномірно пресується при більш низькому тиску. Властивості його стабільні завдяки повній автоматизації процесу.

1.4.2 Формування і отримання керамічних матеріалів з глинистих мінералів

Для виробництва тонких керамічних виробів застосовують такі

основні види сировини: біложгучі глини і каолін, кварц, кварцовий пісок, польовий шпат, пегматит, нефеліновий сієніт, сподумен, крейда, магнезит та ін. глини. У маси спеціального складу для виготовлення різних видів технічної кераміки вводять тальк, андалузит, кіаніт, технічний глинозем, електроплавлений корунд, оксиди магнію, цирконію, титану, берилію та інші.

Каоліни, як правило, мають у порівнянні з глинами знижену пластичність, тому в формувальні маси вводять від 8 до 30% пластичної глини, що забезпечує високі формувальні якості маси і достатню міцність виробів після сушки. Глини та каоліни в чистому вигляді дають велику усадку при сушінні і випалі, що супроводжується деформацією і разтріскуванням виробів. Тому в формувальні маси вводять опіснюючі матеріали, що знижують усадку і деформацію виробів. В якості опіснюючих матеріалів для тонкокерамічних мас використовують тонко помелений кварц, кварцові піски, польовий шпат пегматит, глинозем і т. д. Польовий шпат і пегматит служать, крім того, плавнями, сприяють спіканню виробів. Введення в шихту глин, що мають високий вміст плавнів, дозволяє підвищити твердість виробів без додавання польового шпату.

Для виробництва ізоляторів, пірометричних трубок, кислототривкого лабораторного посуду та інших виробів, які повинні мати високу механічну міцність, термічну стійкість і високі діелектричні показники, використовують природне: високоглиноземісту сировину і штучне - технічний глинозем і електроплавлений корунд.

У виробництві тонкокерамічних виробів застосовують маси трьох типів: пластичні, рідкі та порошкоподібні. З пластичних мас формують ізолятори, труби та інші вироби технічного призначення. Порошкоподібні маси використовують в тих випадках, коли найбільш зручним і продуктивним виявляється метод пресування виробів, наприклад

керамічних плоских виробів, радіокерамики тощо. Керамічні маси в рідкому вигляді, так звані шлікери, використовують для відливання виробів складної форми. Найбільш поширеними способами оформлення виробів тонкої кераміки є формування з пластичної маси і виливок з шликера. Формування керамічних виробів проводять з пластичних мас, що містять добавки пластифікатори при вологості 8-15%. У шликерах, в порівнянні з пластичними масами, може бути зменшено або зовсім виключено зміст пластичних глин і відповідно збільшено кількість високоякісних каолінів. Виливок в залежності від мінералогічного складу і дисперсності керамічних мас, а також форми виробів виробляють двома способами: 1) заливанням рідкої керамічної маси (шликера) в гіпсові форми; 2) відливанням в сталевих формах з використанням нагрітого парафіну та шликера з додаванням олеїнової кислоти або інших органічних сполук.

Шликер повинен володіти високою плинністю, стійкістю, містити, можливо, малу кількість води і мати хорошу фільтруючу здатність утвореного шару, що визначається адсорбційними властивостями системи і станом зв'язку мінеральних часток з водою. На практиці для поліпшення характеристик шликера використовують розріджуючі електроліти: розчинне скло, соду, дубильний екстракт, танін, пірофосфорнокислий натрій, лінгосульфат натрію і деякі інші. Домішкова кількість електроліту залежить від природи використаних для приготування шликера матеріалів, але зазвичай не перевищує 0,5% (на суху речовину). Вологість шликера зазвичай становить 30-35%. Підігрів шликера на 10° (до $30-35^{\circ}$ C) скорочує час відсмоктування з нього вологи гіпсової формою на 25%.

Другий спосіб вилівки використовується у виробництві тонкої технічної кераміки з худих мас, коли внаслідок складної форми виробів їх формування іншими методами неможливо або дуже складне. В цьому випадку шликер готують шляхом перемішування розплавленого парафіну

(іноді з додаванням воску або стеарину) з мінеральними компонентами керамічної маси. Для зниження вмісту в шлікері парафіну і усадки виробів після його видалення випалюванням, до парафіну додають 2-3% поверхнево-активних речовин, наприклад, олеїнової кислоти. Залежно від поверхневих властивостей мінералів, що входять до складу керамічної маси, дисперсності, мікрорел'єфу частинок і питомої ваги мінеральної складової зміст парафіну в шлікері може коливатися в межах від 8 до 15%. Перевагою другого способу є отримання гладкої поверхні виробів, що не потребує додаткової обробки, і висока продуктивність. До недоліків слід віднести необхідність додаткового попереднього випалу виробів в засипці з корунду або іншого порошку для випалювання парафіну.

Доцільність використання того чи іншого методу формування залежить від розмірів і форми виробів і визначається зіставленням техніко-економічних показників при різних варіантах технологічного процесу.

Кращі показники по діелектричним властивостям і механічній міцності мають деякі спеціальні види кераміки, одержувані з мас без глинистої сполучної. Застосування органічних зв'язок і пластифікаторів замість глини дозволяє використовувати кристалічні компоненти маси, що забезпечують задані властивості кераміки.

1.4.3 Пресування

Метод напівсухого пресування вивчає закономірності, що визначають властивості спресованого сирцю (пресовок) в залежності від властивостей прес-порошків і умов їх пресування. Керамічні порошки являють собою трифазну систему, що складається з твердої мінеральної частини, рідкої фази - води і повітря. Для отримання високоякісного спресованого напівфабрикату з пластичних мас доцільно використовувати порошки типу монофракційних з вибором кінцевого тиску, що забезпечує

повне усунення розташованих між частками вільних проміжків за рахунок пластичної деформації частинок [23, 24].

Початок пресування керамічного порошку супроводжується його ущільненням за рахунок зміщення частинок щодо один одного і їх зближення. Це є першою стадією ущільнення. При цьому відбувається часткове видалення повітря з системи.

Наступна (друга) стадія ущільнення характеризується пластичною незворотною деформацією частинок. При цьому збільшується контактна поверхня між частками. Одночасно з цим ущільнення кожної елементарної частинки супроводжується вижиманням вологи з її глибинних шарів на контактну поверхню частинки. Обидва ці фактори обумовлюють зростання зчеплення між частинками. Вода разом з наявними в ній глинистими колоїдами цементує великі частки пресування, а зі збільшенням контактної поверхні зростає ефект такої цементації. У цій стадії ущільнення може мати місце защемлення і пружне стиснення повітря, яке не встигло вийти з порошку.

У третій стадії ущільнення настає пружна деформація часток. Такі деформації найбільш вірогідні для тонких подовжених часток у вигляді голочок і пластинок, які можуть згинатися по схемі затиснутої консолі або балки, що спирається на дві опори.

Остання стадія ущільнення супроводжується крихким руйнуванням частинок, при якому пресування отримує найбільше ущільнення і найбільше зчеплення внаслідок сильного подальшого розвитку контактної поверхні. Для здійснення тендітних деформацій потрібно дуже великий тиск, який при напівсухому пресуванні більшості керамічних виробів практично не досягається.

Після припинення дії пресуючого зусилля і звільнення виробу з форми відбувається його пружне розширення, що досягає в окремих

випадках 8%. Пружне розширення не дає можливості отримувати пресування з максимальною щільністю і є причиною утворення інших вад виробів, спресованих з порошків.

Причинами пружного розширення можуть бути оборотні деформації твердих частинок, розширення запресованого повітря, а також адсорбційне розклинення контактів вологою, вичавленою при пресуванні з контактних поверхонь в більші пори. Різницю між висотою засипаного в форму порошку і висотою отриманої пресування називають «осіданням».

У міру зростання тиску осаду спочатку інтенсивно розвивається, потім починає затухати і при досягненні деякого тиску, характерного для кожного порошку з даними властивостями, майже повністю припиняється. Це вказує на те, що для кожного порошку з притаманними йому пресувальними властивостями існує певний тиск, перевищувати який не має сенсу, так як за його межами подальшого ущільнення пресування майже не відбувається [23, 24].

Пресовий тиск, прикладений до штамп, загасає в напрямку товщини виробу. Перепади тиску і щільності по товщині пресування можуть бути знижені пластифікацією порошків підвищенням вологості (технологічної зв'язки), введенням ПАР, змащуючих речовин і підігрівом прес-форми. Ці ж заходи знижують нерівну щільність в горизонтальних напрямках.

На рівну щільність пресування дуже великий вплив робить режим пресування. По спрямованості пресових зусиль розрізняють пресування одностороннє і двостороннє, по кратності їх наближення - одноразове і багаторазове пресування, за інтенсивністю прикладання - ударне і плавне пресування.

Двостороннє пресування зменшує ступінь нерівної щільності пресування. Тому сучасні преси виготовляють з двостороннім пресуванням навіть для формування порівняно тонких виробів.

Але двостороннє пресування може бути також при одному рухомому штампі і плаваючою (вільно-рухомий) формі. У цьому випадку нижній штамп нерухомий, а форма може переміщатися щодо штампів, для якої вони є напрямними.

При багаторазовому (ступеневу) пресуванні чергуються між собою стадії навантаження, коли штамп тисне на порошок, зі стадіями розвантаження, коли штамп трохи піднімає і пресування звільняється від пресуючого тиску.

Фактори, що визначають якість пресування, в значній мірі залежать від тривалості застосування пресуючого навантаження. Найгірші результати виходять при ударному пресуванні, найкращі - при плавному додатку навантаження. При цьому збільшується щільність пресування, зростає її рівна щільність, знижується пружна післядія, і повітря найбільш повно видаляється з пресованого порошку.

Для виробів, спресованих з порошків, характерними є так звані тріщини розшаровування. Вони виникають на бічних поверхнях пресування, перпендикулярно напрямку пресуючого зусилля, і виводять вироби в брак. У виробничому побуті їх виникнення пояснюють зазвичай «перепресуванням» виробу, що вказує на надмірно великий пресувальний тиск, який нібито і є причиною їх виникнення. Однак насправді механізм їх виникнення набагато складніше. Безпосередньою, найближчою причиною виникнення тріщин розшаровування є пружне розширення пресування. Розширення є деформацією, а всяка деформація відбувається в результаті дії якихось сил. Природа цих сил, що виникають в спресованому виробі і викликають його пружне розширення, пояснюється окремими авторами по-різному. Найчастіше їх виникнення пояснюють пружним розширенням запресованого повітря (перший фактор) і пружним стисненням самої форми (другий фактор), в якій пресується виріб. Обидва ці фактори, без сумніву, відіграють певну роль у виникненні тріщин

розшаровування. Але, крім того, в роботі серією оригінальних дослідів було показано, що в дійсності окремі ділянки пресованого виробу при одному і тому ж коефіцієнті стиснення і при одному і тому ж загальному пресовому тиску отримують неоднакове ущільнення і намагаються зміститися щодо один одного. В силу цього у виробі виникає «баричний рел'єф» (третій фактор), відповідний різним тискам і зсувам, які випробовували окремі ділянки виробу під час його пресування. Напруження цих зміщень і є зародками тріщин розшаровування.

Відповідно до викладеного уявленнями для запобігання тріщин розшаровування рекомендується застосовувати порошки з якомога більшою однорідністю зерен по їх розміру і, у всякому разі, з видаленням з порошку більших зерен, що роблять найбільший опір стисненню. Підвищення вологостної однорідності порошку також буде знижувати його схильність до утворення тріщин розшаровування, так як опір порошку стиску залежить не тільки від його гранулометричного складу, а й від його вологості.

Вплив баричного рельєфу на утворення тріщин розшаровування не виключає участі в їх утворенні і запресованого повітря, що було підтверджено спеціальними дослідженнями, якими було встановлено, що не все повітря, що міститься в порошку, витісняється з нього при пресуванні. Переважна більшість повітряповідних каналів в периферійній частині пресовок закривається при порівняно низькому тиску – 0,5 МПа при вологості порошку 10% і 5 МПа при вологості 8-10%. Коефіцієнт запресовування повітря в порошку (к.з.п.) – частка запресованого повітря в загальному його обсязі в порошку при пресуванні тонкозернистих глинистих порошоків – знаходиться в межах 0,37 – 0,715. Зростання швидкості пресування (перехід від гідравлічних пресів до важільним) збільшує к.з.п. на 20 – 50% [25, 26].

Збільшення вологості порошку підвищує внутрішній тиск

запресованого в ньому повітря. Тиск його всередині пресування (при $W = 10 - 12\%$) досягає майже 10 МПа, в той час як при вологості порошку 6-8% тиск запресованого повітря не перевищує 2 МПа. Високий тиск повітря у вологих порошках призводить до виникнення в пресовках напруг, що розтягують і як наслідок до утворення тріщин розшаровування. У зв'язку з цим деякі фахівці рекомендують пресувати з порошків низької вологості (6-8%), але при більш високому тиску – 40 МПа.

При повільному пресуванні запресоване повітря більш рівномірно розподіляється в пресованому порошку, в результаті чого запобігає утворенню окремих, більш небезпечних зон, в яких зусилля перевищують міцність пресування в момент кінця її стиснення.

Грубозернисті пісні порошки мають менший к.з.п. = 0,303 – 0,57; інтервал тисків, в яких відбувається витіснення повітря, розтягнутий у них до 10 МПа, пружне розширення у них нижче – не перевищує 4,5%. Тому пружне розширення в момент зняття тиску у таких порошків майже не відбувається і, отже, процесу розшаровування не спостерігається.

Четвертим фактором, що обумовлює пружне розширення пресування, є пружні деформації плоских глинистих частинок. Тому схильність до розшарування пресовок зростає зі збільшенням вмісту глинистої частини в порошку.

1.4.4 Сушка

Тривалість сушіння 16-24 ч. Кінцева вологість 4-6%. Теплоносіями є гаряче повітря, що відбирається із зони охолодження тунельних печей, а також їх газу. Початкова температура теплоносія 120-150 °С.

1.4.5 Випал

Процес формування черепка в керамічному виробі напівсухого пресування можна уявити собі таким чином. У масі глиняного порошку, що знаходиться на пресуванні, є різнорідні по вологості агреговані глиняні частки відповідно різної щільності і різної твердості. Самі агреговані частинки глиняного порошку також неоднорідні по твердості, так як поряд з пластичною зволоженою масою глиноутворюючих мінералів в них містяться і більші зерна пісного матеріалу - головним чином зерна кварцу.

У процесі пресування сирцю спочатку зближуються окремі агреговані частинки глини, потім настає їх деформація, а в останній стадії пресування більш тверді частинки глини вдавлюються в більш м'які. Більш сухі частинки глини проникають в м'які зволожені частки. Точно так само і тверді зерна кварцу вдавлюються в більш м'які агреговані частинки глини. Виникаючі при цьому великі сили тертя обумовлюють міцне зчеплення окремих глиняних частинок в єдиний агрегований зросток. Однак в ньому окремі частинки глини все ж мають між собою поверхні розділу, що докорінно відрізняє цю структуру від структури сирцю пластичного формування, що має суцільну масу «коллоїдального в'язучого». При напівсухому пресуванні «масив» сирцю утворюється механічним зближенням окремих зерен керамічного порошку, в якому кожне зерно має структуру, аналогічну пластичному тісту, а в сирці між ними залишаються існувати поверхні розділу, незважаючи на удавану сильну взаємодію між зернами порошку при його пресуванні.

У сирці напівсухого пресування істотно змінюється роль колоїдної фракції. Вона діє головним чином не на контактних поверхнях частинок, а всередині самих частинок і агрегує первинні зерна мінералів в глинисту частку, а не цементує спресовані частки один з одним.

При такому розміщенні колоїдної фракції рідка фаза при випалюванні розвивається в першу чергу не на контактних поверхнях глиняних агрегатів, а всередині їх. На контактних поверхнях глинистих

агрегатів виникає відносно невелика кількість рідкої фази. Воно не забезпечує суцільної цементації контактних поверхонь. Цементация носить в цьому випадку характер контактного спікання аналогічно «точковому зварюванню». Цим пояснюється знижена опірність виробів напівсухого пресування вигину.

Ослаблення контактів між спресованими глинистими агрегатами сприяє і своєрідний характер усадки в сирці напівсухого пресування. Ця своєрідність полягає в тому, що в сирці напівсухого пресування кожна частка глини буде зазнавати усадку локально і внаслідок цього скорочуватися в розмірах буде не весь масив сирцю, а в окремо кожна частка, відсуваючи від сусідньої, викликаючи появу напруг і тріщин на поверхнях розділу спресованих глиняних частинок. Для заповнення цих тріщин рідкою фазою необхідно збільшене її кількість, яке можливо отримати лише за рахунок підвищення температури випалу.

Таким чином, своєрідність структури і механізму формування керамічного черепка напівсухого пресування обумовлює його знижений опір вигину, підвищену водо- і газопроникність, необхідність більш високих температур випалу і в зв'язку з цим застосування керамічних мас з великим інтервалом спікання.

1.5 Енергозберігаючі технології у виробництві керамічної плитки

З кожним роком собівартість плитки збільшується на 3%. На підвищення ціни впливає: вартість сировини, його доставка, витрати на енергію, витрати на тепло і т.д.

За допомогою впровадження енергозберігаючих технологій, можна зменшити витрати, знизити собівартість плитки і відповідно збільшити обсяги продажів.

На нових керамічних заводах долучають новий, більш економічний спосіб, який включає суху підготовку маси, гранулювання та сушіння гранул на повітряній подушці з використанням віброючого шару. Отриманий прес-порошок набуває високу однорідність, гарні пресувальні властивості, що дозволяє значно збільшити якість керамічної плитки, зменшити виробничі витрати [27].

В грануляторах порошок змішується та зволожується до вологості 12 – 14 %, після чого висушують до вологості 6 – 7 % у сушильних шафах. Обробка порошоків на повітряній подушці сприяє інтенсивному видаленню вологи.

Регулюючи швидкість руху конвеєра, товщю шару порошка, тривалість сушіння, швидкість повітряного потоку і температуру в камері, можна отримати прес-порошок зі заданими властивостями.

Сушіння гранульованого порошку у віброючому шарі на повітряній подушці в поєднанні з механічною вібрацією частинок, яка утворюється віброконвеєром, більш економічна, ніж сушка в розпилювальній сушарці, завдяки меншим капітальним витратам на обладнання та скорочення витрат енергії безпосередньо на сушіння. Економія палива може досягти 70%.

Ця технологія виготовлення прес-порошку для виробництва керамічної плитки, яка включає сушіння компонентів, гранулювання порошку та сушіння його у віброючому шарі повітряної подушки, дозволяє отримати прес-порошок за плинністю та однорідністю не гірше порошоків, які отримуються у розпилювальній сушарці.

Зазвичай при використанні порошоків тиск пресування складає 25 – 45 Мпа. В даний час до прес-порошку вводять поверхнево-активні домішки, які сприяють підвищенню щільності та механічної міцності плитки. Введення 0,1 % ПАР збільшує механічну міцність плитки на 15 –

20 %. Для покращення процесу пресування та підвищення якості плитки матрицю прес-форм покривають шаром гуми або пласмаси, що позбавляє необхідності постійно їх очищувати [27].

1.5.1 Споживання енергії на різних стадіях виробничого циклу

Виробничий процес в промисловості починається з видобутку сировини і накопичення його на заводі. Процес виробництва складається з наступних стадій:

- Підготовка та формування виробів;
- Сушка;
- Випалювання;
- Сортування і упаковка.

На стадіях сушки і випалення споживання електроенергії складає 60-65% від загальної кількості протягом всього 24 годинного робочого дня з майже постійною електричною потужністю, крім кінця тижня, коли електрична потужність і необхідна електроенергія для сушіння значно зменшуються.

В останні роки істотно не змінилося загальне споживання електроенергії при випалюванні кожної тонни продукції навіть на нових підприємствах – після збільшення споживання електроенергії через більш ретельну підготовки сировини і глини, оскільки значна механізація і автоматизація різних стадій виробничого циклу збалансувала споживання за рахунок економії, досягнутої в результаті раціоналізації виробничих стадій шляхом встановлення електронного контролю за ходом процесу і скорочення тривалості процесу.

Доцільність у встановленні груп когеріування з одночасним виробництвом електроенергії та тепла також вимагає розгляду, як на діючих виробництвах, так і на новостворюваних.

Середні значення споживання тепла при випалюванні продукції більше 2 190 000 кДж / т, цей показник може бути значно знижений за рахунок проведення політики енергетичного менеджменту з використанням електронного контролю процесу.

Для достовірної оцінки критеріїв управління теплової енергії бажано проаналізувати кожну стадію виробничого процесу, в якій потрібна додаткова тепла енергія.

В даний час на один долар виробленої продукції в Україні, за підрахунками фахівців, витрачається 89 кілограм умовного палива. Це в 3-5 разів більше, ніж в розвинених країнах. У той же час залежність нашої країни від поставок палива з інших країн в останні роки становила 60%. Фахівці Українського центру економічного і правового аналізу вважають, що на тлі такого становища урядові плани довести, до 2030 року енергоемність ВВП до сьогодишнього рівня європейських країн поки нереальні. Після таких невтішних прогнозів, ясно, що, енергозбереження та раціональне енерговикористання висувається сьогодні в число найактуальніших завдань стратегії розвитку економіки України. Причому слід особливо відзначити важливість комплексного підходу підвищення енергоефективності експлуатації термічного обладнання, як одного з найбільш значних споживачів енергоносіїв і ресурсів на металургійних, машинобудівних, хімічних виробництвах. Це також відноситься і до виробництва кераміки і скла.

Досвід обстеження такого роду обладнання на вітчизняних підприємствах вказує на величезні тепловтрати, обумовлені незадовільним

його технічним станом, побудованих чи реконструйованих за застарілими печьобудівними вимогами.

Виходом із ситуації може бути політика оновлення парку термічних печей, тим більше, що для цього в Україні існує потужний науковий і технічний потенціал, який має на озброєнні розробки та впроваджені проекти із застосуванням нових передових енергозберігаючих технологій.

Особливо велика увага в енергозберігаючих технологіях приділяється рекуперації тепла. Фахівці компанії пропонують кілька способів збереження енергії:

- використання нагрітого повітря або води на технологічні потреби;
- нагрівання повітря на горіння за допомогою винесеного за межі печі рекуператора;
- нагрівання повітря на горіння за допомогою рекупераційних або регенераційних пальникових систем.

При розгляді системи нагріву повітря на горіння спільно з певною технологією можливе збереження тепла при використанні:

- зовнішньої рекуперації до 25%;
- рекуперативних пальників до 40%;
- регенераційних пальників до 60%.

Можна відзначити, що всі вище перераховані заходи становлять лише невелику частину роботи по збереженню енергоресурсів. Однак результати від застосування навіть цих робіт демонструють достатні ресурси енергозбереження та зниження енергетичної складової собівартості продукції. Тому будь-який досвід і нові розробки в цьому напрямі мають найважливіше значення для енергоємних виробництв України.

Для раціонального витрати теплової енергії велике значення має відсоток вмісту карбонатів у вихідній сировині.

Реакція декарбонації на стадії випалу ендотермічна і кожен кілограм карбонату вимагає додаткової витрати теплової енергії для його розкладання.

Для економії електроенергії для нагріву повітря в сушарці, можна за допомогою спеціальних насосів і установок, відводити тепло із зони охолодження на стадії випалу і направляти його, доповнивши свіжим повітрям на стадію сушки.

Використання методів оптимізації і планування дозволяє заощадити кошти при наукових експериментах і нових розробках.

З огляду на всі вищевикладені пункти, можна значно знизити собівартість плитки [28].

2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

В якості основного об'єкта дослідження в даній роботі була використана глина Веселовського родовища, яка використовується у виробництві керамічної плитки на багатьох виробництвах. Нижче будуть охарактеризовані методи дослідження вивчених зразків, такі як - хімічний аналіз, рентгенофазового аналіз, термогравіметричний аналіз і метод планування і оптимізації експерименту.

2.2 Приготування зразка

2.2.1 Підготовка зразка до дослідження

Для приготування зразка була взята глина Веселовського родовища. Спочатку наважка була поміщена в сушильну шафу на 48 годин. Сушка проводилася при температурі 100 ° С. Матеріал просівали через сито № 0,25.

2.2.2 Методика експерименту

Процес грануляції здійснювався при одночасному перемішуванні і зволоженні порошків в чашеобразной мешалке - грануляторі. Швидкість обертання чаші 75 об / хв, кут нахилу чаші гранулятора становив 130 градусів. Розпилення дисперсійного середовища проводилося інгаляторним способом. Час грануляції навішування 50 г становило 60 хв.

2.2.3 Пресування

Пресування проводили на лабораторному пресі, і тиск контролювали і фіксували за допомогою зразкового манометра МЗМ 66330.

Для пресування зразків використовували прес-форма з Пуассона діаметром 23 мм. Маса наважки для виготовлення одного зразка становила 20 г Зразки виходили висотою 3 – 3,5 см.

Для проведення експерименту підготували серію зразків, приготованих з трьома вологість (6 %, 9 %, 12 %) і відпресованих при трьох різних тисках (10 мПа, 20 мПа і 30 мПа).

2.2.4 Сушка і випалення зразків

Після стадії пресування зразки знову поміщали на добу в сушильну шафу з температурою 100 ° С.

Після сушіння зразки обпалювали при температурі 1000 ° С зі швидкістю нагрівання - 300 ° С / год. Витримка зразків при максимальній температурі складала 3 години.

Після зразки пройшли випробування на стиснення. Навантаження на стиск проводили на лабораторному пресі і контролювали зразковим манометром МЗМ 66330.

2.3 Приготування зразка з ПАР

Методологія приготування та випробування зразків залишається аналогічною, але глиниста сировина зволожується 0,1%, 0,2%, 0,3% розчином ПАР (поліметилгідрогенсилан).

2.4 Хімічний аналіз

Для проведення хімічного аналізу випробуваного зразка нами були обрані комплексонометричний метод аналізу для визначення оксидів кальцію і алюмінію і фотометричний для визначення оксиду заліза.

Комплексонометричний метод заснований на утворенні в розчині кольорового комплексу з визначеним іоном, тобто на якісних реакціях.

Для визначення оксиду кальцію до аликвотної частини розчину, в якому міститься оксид, додавали кілька крапель розчину індикатора малахітово зеленого, нейтралізували розчином КОН для зникнення забарвлення розчину, далі додавали КОН для отримання розчину з рН 12 - 13. Додали кілька крапель мурексиду і титрували розчином Трилону Б до переходу рожевого забарвлення в фіолетове.

Фотометричний метод аналізу для визначення оксиду заліза заснований на вимірюванні оптичної щільності комплексу трисульфосалицилата заліза, який утворюється в аміачному середовищі з використанням сульфосалицилової кислоти в якості комплексоутворювача [29].

2.5 Рентгенофазовий аналіз

Метою рентгенофазового аналізу є ідентифікація речовини по набору його міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності відповідних ліній на дифрактограмі.

Дифрактограми знімають за допомогою рентгенівських дифрактометрів. Найбільш поширеним є дифрактометр ДРОН-2. Схема його роботи наступна - при падінні розходить пучка на плоску відтворену поверхню промені фокусуються в точці, якщо відстані від

фокуса трубки до зразка дорівнює відстані від зразка до цієї точки і кути падаючого і дифрагованого променя до поверхні зразка рівні.

Рентгенівське випромінювання, виходячи з джерела, падає на поверхню плоского зразка, через яку проходить вісь обертання зразка і лічильника, розташованого за вузькою щілиною. якщо одночасно обертати лічильник і зразок навколо загальної осі, причому так, щоб кутова швидкість лічильника була вдвічі більше, то умови фокусування будуть дотримані під час всієї зйомки.

При зйомці площину зразка повинна проходити точно через вісь обертання і ділити навпіл пучок при нульовому вугіллі. Реєстрація імпульсів може проводитися або по прямопоказуючим приладу, або за допомогою електромеханічного лічильника, або автоматично (записується крива зміни інтенсивності в залежності від кута відбиття). Останній метод найзручніший.

Ідентифікація речовини по межплощинним відстаням визначається за відомим набору міжплощинних відстаней і відповідних їм інтенсивностей, завдяки яким визначається фазовий склад речовини.

Значення міжплощинних відстаней для різних речовин приведені в довідниках. Найбільш повною є рентгенометричних картотека [30].

2.6 Методи експериментального планування експеримента

Найважливішим завданням сучасної науки є максимальне скорочення термінів переходу від лабораторних досліджень в промисловість, скорочення шляху переходу від лабораторного столу до промислової реалізації. Методи кібернетики дозволяють не тільки скоротити цей шлях, але і різко зменшити число необхідних дослідів, швидко виявити оптимальний варіант здійснення досліджуваного процесу.

Використання методів кібернетики та обчислювальної техніки змінюють старі традиційні методи проведення експерименту - від ручного управління, контролю, збору і обробки інформації дає можливість перейти до діалогової системи: експериментатор - електронна керуюча машина. Експеримент проводить машина, в яку попередньо закладена програма оптимізації експерименту. Ця система в десятки разів прискорює проведення експерименту, підвищує надійність одержуваних даних [31].

Етапи експерименту включає в себе наступні елементи: експериментальне обладнання, вимірювальне обладнання; методики планування, проведення експерименту та обробки даних експерименту; засоби відображення результатів і впливу на експериментальне обладнання. Таким чином ідеологія автоматизованої системи експерименту полягає в плануванні експерименту і обробці даних. У системі автоматизованого експерименту експериментатор виконує наступні функції:

- 1) введення вихідної інформації для проведення експерименту;
- 2) введення директивних апріорних вказівок для виконання етапів експериментування;
- 3) внесення змін в ході процесу експериментування;
- 4) контроль правильності ходу процесу;
- 5) контроль достовірності одержуваної кількісної інформації.

Перш ніж почати експеримент, потрібно попередньо скласти орієнтоване уявлення про математичну модель досліджуваного процесу. По-перше, потрібно з'ясувати, які параметри потрібно змінювати в ході експерименту, а які форсувати. Потрібно також встановити критерій оптимізації. По-друге, необхідно чітко уявити порядок вимірюваних величин. По-третє, необхідно проранжувати окремі змінні і з'ясувати

ступінь їх впливу. По-четверте, експеримент заздалегідь повинен бути спланований. Методично досліді можуть бути поставлені дwoяко. Традиційний метод постановки полягає в зміні одного будь-якого параметра при збереженні всіх інших параметрів, що впливають на процес, постійними. Цей метод постановки дослідів називається методом одне факторного експерименту. При такій постановці дослідів визначення взаємного впливу параметрів вимагає дуже великого числа дослідів.

Оптимальне планування експерименту передбачає одночасну зміну всіх параметрів, що впливають на процес, що дозволяє відразу визначити ступінь взаємодії параметрів і значно скоротити загальне число дослідів. Такий метод постановки досвіду дослідів відомий як метод багатофакторного планування експерименту.

В даний час потужним засобом підвищення ефективності наукових досліджень при вирішенні задач розрахунку, аналізу, оптимізації та прогнозування хіміко-технологічних процесів став метод математичного моделювання [32]. При наявності повної інформації про механізм процесу (термодинаміки, кінетики, гідродинаміки) складають детерміновану математичну модель, що представляє собою систему диференціальних рівнянь звичайних або часткових похідних. Для визначення невідомих констант, що входять в систему диференціальних рівнянь і перевірки адекватності математичної моделі процесу, проводиться експеримент.

При неповній інформації про механізм проводиться функціональне вивчення об'єкта: в ході експерименту фіксують вхідні і вихідні параметри об'єкта. На рисунку 2.1 параметри $x_1 \dots x_k$, - вхідні вимірювані і регульовані параметри об'єкта, $w_1 \dots w_l$ - неконтрольовані, випадковим чином змінні параметри, «шум» об'єкта; $y_1 \dots y_m$ - вихідні параметри. Як випадкові розглядаються зазвичай параметри, які з тих чи інших причин неможливо (або дуже важко) врахувати. Комплекс параметрів $x_1 \dots x_k$ називають також основним, він визначає умови експерименту. Такий підрозділ вхідних

параметрів на основні і випадкові умовний. Випадковим буде будь-який параметр, що не увійшов до основного комплексу вхідних параметрів, навіть якщо він добре вивчений. Залежно від постановки завдання і технічних можливостей деякі вимірювані параметри відносять до «шуму» об'єкта. Однак при цьому зменшується точність математичної моделі.

Як вихідні величини розглядають будь-який технологічний або економічний показник процесу. Використовуючи при обробці дослідних даних принципи регресійного і кореляційного аналізу, вдається знайти залежність між змінними і визначити умови оптимуму.

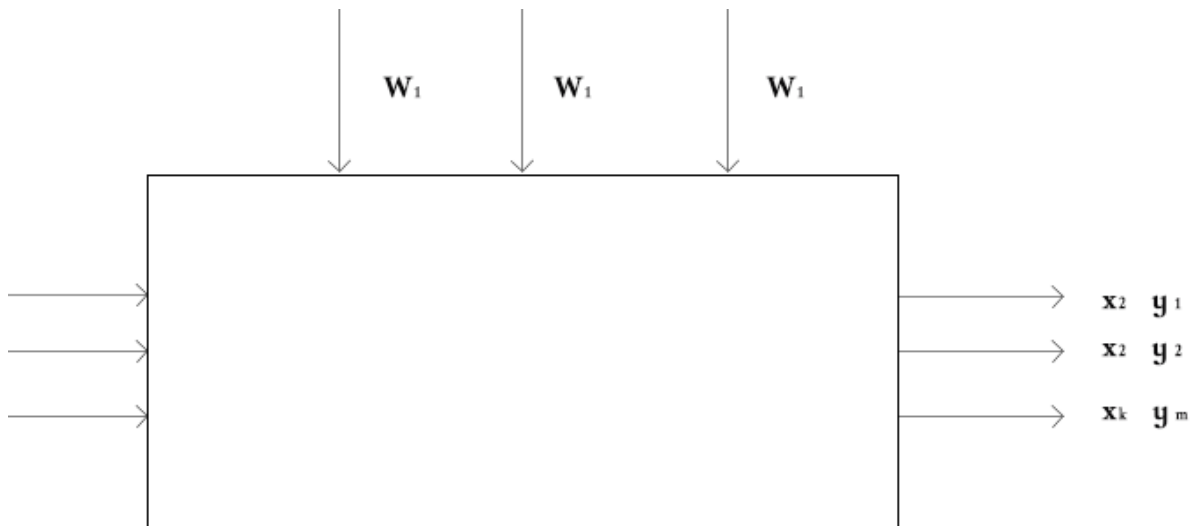


Рисунок 2.1 Схематичне зображення об'єкта

Математичною моделлю служить функція відгуку (1.1), що зв'язує параметр оптимізації, який характеризує результати експерименту, зі змінними параметрами, які варіюють при проведенні дослідів:

$$Y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (1.1)$$

Прийнято називати незалежні змінні x_1, x_2, \dots, x_k факторами, координатний простір з координатами x_1, x_2, \dots, x_k – факторний простором, а геометричне зображення функції відгуку в факторному просторі – поверхнею відгуку. Будь-які контрольовані параметри технологічних

процесів змінюються в часі випадковим чином і, отже, є випадковими процесами. Випадковий процес можна розглядати як систему, що складається з нескінченної кількості випадкових величин.

Розрізняють стаціонарні і нестаціонарні випадкові процеси. Стаціонарні випадкові процеси протікають у часі приблизно однорідно і мають вигляд випадкових коливань навколо деякого середнього значення, причому ні середня амплітуда, ні характер цих коливань не виявляють істотних змін з плином часу. Досліджуючи стаціонарний процес на будь-якому відрізку часу, отримують одні і ті ж характеристики. Нестационарні випадкові процеси мають певну тенденцію розвитку в часі, характеристики такого процесу залежать від початку відліку. Якщо зміна технологічних параметрів об'єкта носить характер нестаціонарного випадкового процесу, принципово неможливо отримати модель процесу у вигляді алгебраїчного рівняння з постійними коефіцієнтами.

Для збору вихідної статистичної інформації проводять експеримент безпосередньо на досліджуваному об'єкті. Розрізняють активний і пасивний експеримент. Пасивний експеримент є традиційним методом, коли ставиться велика серія дослідів з почерговим варіюванням кожної їх змінних. До пасивного експерименту також відноситься збір вихідного статистичного матеріалу в режимі нормальної експлуатації на промисловому об'єкті. Обробка дослідних даних для отримання математичної моделі проводиться методами класичного регресійного і кореляційного аналізу [33-37]. Активний експеримент ставиться за заздалегідь складеним планом (планування експерименту), при цьому передбачається одночасна зміна всіх параметрів, що впливають на процес, що дозволяє відразу встановити силу взаємодії параметрів, а тому скоротити загальне число дослідів. План експерименту вибирається залежно від апріорної інформації про об'єкт і від постановки завдання. На

кожному етапі вивчення об'єкта вибирається оптимальна стратегія експерименту.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Основною сировиною для виробництва керамічних облицювальних плиток різного призначення є тугоплавка та вогнетривка глиниста сировина з різноманітними добавками для регулювання формувальних, сушильних властивостей та поведінки керамічної маси при сушінні та випалі. В даній роботі для дослідження як глинисту сировину використовували глину Веселовського родовища, яка використовується багатьма підприємствами.

3.1 Глина Веселовського родовища

Глина Веселовського родовища за мінералогічним складом є каолінит-гідрослюдиною з домішками кварцу, можливі включення циркону рутилу, ільменіту, анатазу, тобто належить до групи полімінеральних глин. Мінералогічний склад глини наступний: каолін 41%, гідрослюда 32%, кварц 27%. Веселовська глина тонкодисперсна: вміст часток з розмірами менше 1 мкм складає 61,52%. Якість плитки для підлоги значною мірою залежить від вмісту фракції менше 1 мкм в масі. Оптимальна кількість цієї фракції повинна лежати в межах 60-75%. Гранулометричний склад глини наступний: 1-0,5 мм – 0,14%, 0,5- 0,2 мм – 0,9%, 0,2-0,05 мм – 4,92%, 0,05-0,01 мм – 4,28 %, 0,01-0,005 мм – 6,58%, 0,005-0,001 мм – 21,66%, менше 0,001мм – 61,52%.

Склад глинистих матеріалів впливає на технологічні властивості сировини – пластичність, повітряну й вогневу усадку, вогнетривкість, температуру, інтервал спікання , і значною мірою визначає області можливого використання сировини.

Хімічний склад Веселовської глини наведений в таблиці 3.1

Таблиця 3.1 – Хімічний склад Веселовської глини

Назва матеріалу	Вміст оксидів, %								В. П. П, %	Σ	W, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O			
Веселовська глина	54,53	30,95	0,83	0,65	0,73	0,78	1,66	0,61	9,12	100	2,68

Як вогнетривкі так і тугоплавкі глини в більшій або меншій мірі записочені. Вплив кожної складової хімічного складу глинистих матеріалів визначається не тільки кількісно, а також видом мінералу й фізичним станом цієї складової.

Високий вміст SiO₂ вказує на те, що глина записочена, відповідно плитка буде мати високу міцність у висушеному й випаленому стані.

Високий процентний вміст Al₂O₃ (30,95%) зумовлює вогнетривкість глин. Спикання Веселовської глини характеризується наступними показниками: при температурі 1050°C водопоглинання складає - 11,3%, при температурі 1100°C - 8,6%, при температурі 1150°C - 2,4%, при температурі 1200°C - 2,4%.

Сполуки заліза, які входять до складу глини у вигляді гідроксидів заліза – лимоніту, гематиту, магнетиту та знаходяться у тонко дисперсному стані, не виявляють негативного впливу, а також знижують вогнетривкість глини, сприяють ранньому спіканню глини та розширюють інтервал випалу.

3.2 Поліметилгідрогенсилан

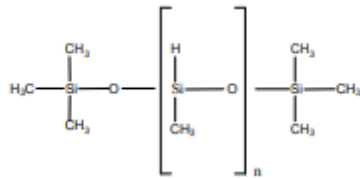


Рисунок 3.1 – Хімічна формула поліметилгідрогенсилана

Як поверхнево-активну речовину (ПАР) в даній роботі використовували поліметилгідрогенсилан Xiameter® MNX-1107 Fluid 20 CS, яка представляє собою безбарвну рідину, густиною 0,99 та вязкістю 20 мм²/с при 25⁰С. Зазначений реагент використовується:

- для гідрофобізації гіпсових плит, штукатурних поверхонь, бетону, мінеральних поверхонь, паперу тощо;
- для обробки порошкоподібних та гранульованих матеріалів для надання їм гідрофобних властивостей, збільшує коефіцієнт текучості, знижує здатність до комкування.

Зокрема, для об'ємної гідрофобізації гіпсу (наприклад при виготовленні водостійких гіпсокартонних плит) продукт додається у воду для замішування гіпсу при енергійному перемішуванні. Водопоглинання істотно знижується при додаванні 0,1– 0,3% по відношенню до гіпсу. Вже при введенні 0,1% продукту спостерігається сильний гідрофобний ефект. Ефективність продукту, в першу чергу, залежить від типу гіпсу, співвідношення замішування гіпсу при енергійному перемішуванні [38]. Перевагами поліметилгідрогенсилану Xiameter® MNX-1107 Fluid 20 CS є наступні:

- безбарвний;
- не токсичний;
- має відмінний гідрофобізуючий ефект;

- існує можливість контролювати час та температуру отвердження;
- ефективний при додаванні в кількостях менших 0,2% мас.;
- може використовуватись у вигляді водної емульсії або розведений в розчинниках.

Основні характеристики наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Основні характеристики поліметилгідрогенсилана

Показник	Одиниці виміру	Величина
Колір		Безбарвна рідина
Вміст активного компоненту	%	100
Густина при 25 °С		0,99
В'язкість при 25 °С	мм ² /с	20
Температура спалаху	°С	112
Кислотне число		0,01

3.3 Дослідження характеристик глини Веселовського родовища

3.3.1 Хімічний аналіз

В якості основної сировини в даній роботі використовувався каолін Веселівського родовища хімічного складу (%): 30,96 Al₂O₃, 54,5 SiO₂, 0,83 Fe₂O₃, 0,37 CaO, 0,65 TiO₂, 0,78 MgO, 1,66 K₂O, 0,61 Na₂O, 9,12 в.п.п. Молярне співвідношення SiO₂ : Al₂O₃ дорівнює 2,12 що є досить близьким до чистого каоліну. Макроскопічно каолін представлений щільною, тонкозернистою сірувато-білою породою.

За даними кристалооптичного аналізу проба представлена переважно мономінеральною породою – каолінітом з домішками кварцу, іліту, карбонатів лужноземельних металів. Відмічено дві форми кристалізації каолініту у вигляді тонкодисперсних та прихованокристалічних агрегатоподібних утворень. Показники заломлення $N_p = 1,561$, $N_q = 1,566$. В пробі у вигляді домішок зустрічаються окремі зерна кварцу.

3.3.2 Рентгенофазний аналіз

Рентгенографічне дослідження проб глинистої сировини виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 0,15418$ нм) методом порошку. Зйомка дифрактограм проводилась в інтервалі кутів від 10 до 90 град. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм X-ray и Match.

За даними рентгенофазного аналізу каолініт визначається наявністю на рентгенограмі дифракційних максимумів з міжплощинними відстанями d/n : 0,714; 0,458; 0,436; 0,358; 0,334; 0,256; 0,238; 0,234; 0,167; 0,149 нм. Вузькі і високі піки на дифрактограмі свідчать, що вихідний каолін добре окристалізований і є однорідним за параметрами кристалічної решітки. Дифрактограма вихідного каоліну представлена на рисунку 3.1.

Наявність кварцу в пробі Веселовської глини діагностується за наявністю на рентгенограмі дифракційних піків з міжплощинними відстанями 0,334; 0,246; 0,228; 0,213; 0,198; 0,167 нм. Присутність іліту підтверджується дифракційними максимумами 0,994; 0,499; 0,33; 0,138 нм.

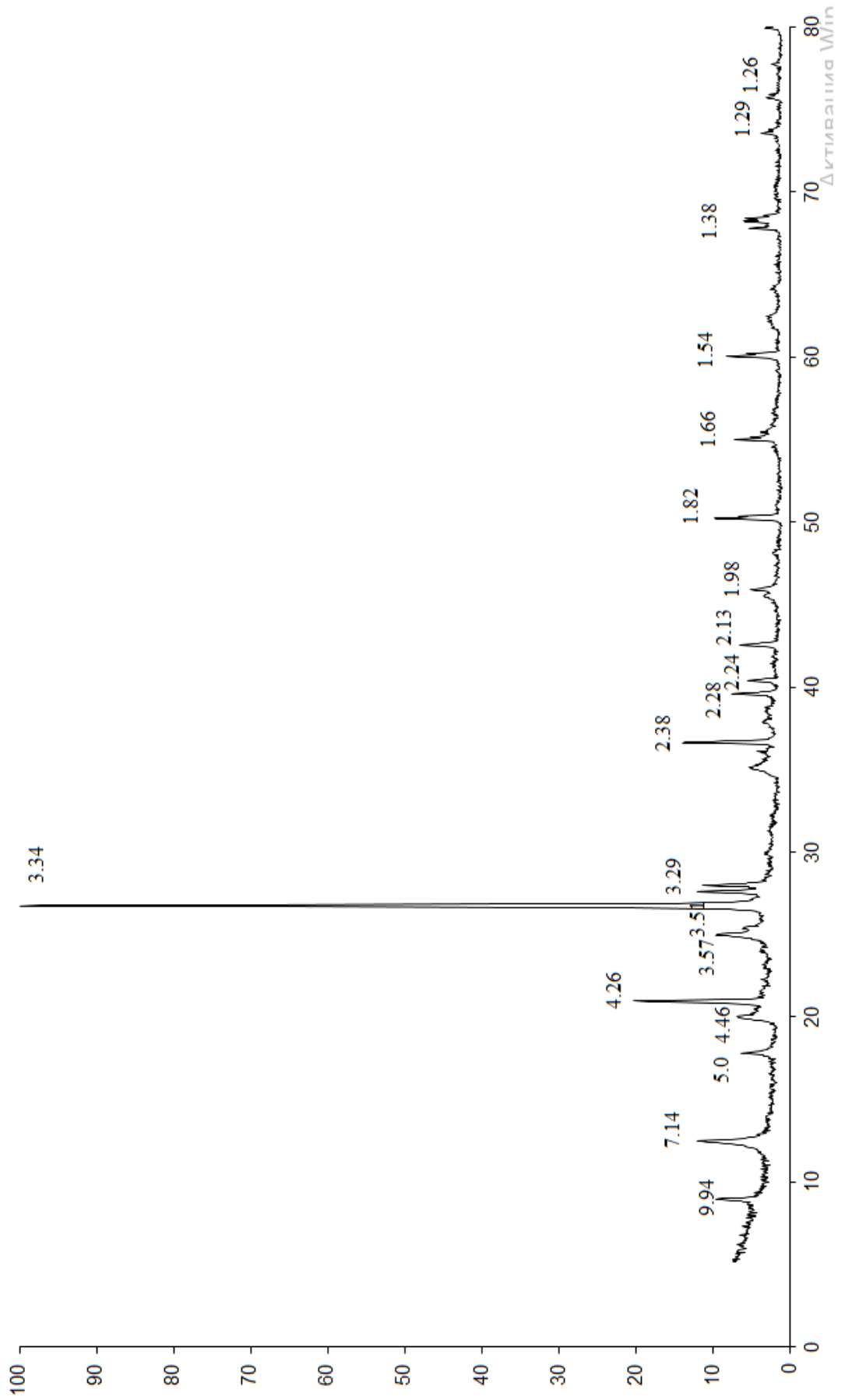


Рисунок 3.2 Рентгенофазовий аналіз Веселовської глини

3.4 Експериментальні данні та результати

Одним з основних факторів, що визначають технологічні властивості пресованих порошкоподібних мас і використовуваних для їх регулювання, є вологість вихідного матеріалу і величина прикладеного ущільнюючого зусилля. Тому в дослідженнях процесів формування структури, що відбуваються при ущільненні глинистих дисперсій надзвичайно важливий етап полягає у встановленні кількісних взаємозв'язків між характеристиками міцності спресованих зразків (σ) і вологовмістом маси (W), а також тиском пресування (P). Отримані внаслідок такого визначення дані, крім самостійної практичної цінності, є основою для побудови плану подальшого вивчення структуроутворення методами фізико-хімічної механіки та іншими методами.

Визначення залежності $\sigma = f(W, P)$ можливо в результаті проведення традиційного однофакторного експерименту, що полягає в зміні одного з параметрів, що впливають на міцність, при сталості іншого. Однак постановка дослідів подібним чином вимагає виконання дуже великого обсягу роботи.

Значні перспективи має для вирішення даного питання застосування планування експерименту. Оптимальне планування передбачає одночасну зміну всіх факторів, що впливають на будь-який процес, за суворо визначеними правилами, що дозволяє після відповідної обробки отриманих експериментальних даних відразу встановити характер математичної залежності між досліджуваними величинами і різко скорочує кількість необхідних дослідів, підвищуючи, в той же час, надійність одержуваних результатів. Внаслідок цього в даній роботі був використаний метод багатфакторного планування експерименту.

Досліджені залежності міцності ущільнених зразків від вологості вихідної маси і тиску пресування було проведено на зразку глини Веселовського родовища.

У попередніх дослідах з визначення міцності на стиск зразків, спресованих при деяких вибіркових значеннях тиску пресування і вмісту вологи з інтервалів 9-35 МПа і 6-18% відповідно, було встановлено, що поверхня, що відповідає міцності ущільнених дисперсій каолінової глини, що знаходиться в зазначених вище діапазонах, володіє істотною нелінійністю і для її опису необхідно застосування нелінійних поліномов. В якості останнього був обраний поліном другого порядку на підставі достатньої розробленості планів другого порядку і невеликої кількості, необхідних при їх реалізації дослідів, а також тому що, хоча при підвищенні порядку апроксимуючого полінома і поліпшується відповідність між математичною моделлю і експериментальними даними, однак число дослідів і складність обробки отриманих результатів значно зростають.

Через неможливість адекватного опису експерименту поліномом другого порядку у всьому наведеному вище діапазоні зміни параметрів були встановлені більш вузькі інтервали варіювання факторів (табл.3.3).

Таблиця 3.3 – Умови проведення експерименту

Фактори	Рівні факторів		
	-1	0	+1
X_1 – тиск пресування (МПа)	10	20	30
X_2 – вологість глиняної маси (%)	6	9	12

Для отримання рівняння регресії використаний ортогональний план другого порядку. Експериментальні дані, отримані при постановці дослідів при значеннях факторів, що визначаються планом другого порядку, наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Експериментально визначені та розраховані величини міцності на стиск

№ досліду	Кодове значення факторів		Експериментально визначені величини σ для дисперсій глини, МПа	Розраховані величини σ для дисперсій глини, МПа
	X_1	X_2		
1	+1	+1	22	21,4
2	+1	-1	31,3	30,6
3	-1	-1	33	32,3
4	-1	+1	23,8	24,3
5	+1	0	32,2	32,9
6	-1	0	39,3	40,2
7	0	+1	24,7	25,1
8	0	-1	36,8	37,3
9	0	0	24,1	24,7

Дисперсія відтворюваності, визначена за трьома додатковими дослідженнями для глини становить 0,354. Рівняння регресії в безрозмірному вигляді після відсіву незначущих коефіцієнтів для каолінової глини Глуховецький родовища є наступним:

$$y = 1,40 + 0,58x_1 - 0,22X_1X_2 - 0,32x_2^2 \quad (3.1)$$

Перевірка відповідності отриманої математичної моделі описуваної залежності з використанням статистичних методів, заснованих на критерії Фішера, показала, що рівняння адекватно експерименту. У натуральному масштабі рівняння регресії прийме наступний вигляд:

$$\sigma = -6,31 + 1,391P + 6,93W - 0,189PW - 0,169W^2 \quad (3.2)$$

Вищенаведене рівняння дає можливість визначити характер залежності міцності ущільнених зразків каолінової глини від величин пропонованого тиску пресування і вологості вихідної маси. Отримані в результаті застосування цього рівняння дані наведені на рисунку 3.3.

Аналіз результатів свідчить про наявність в досліджуваних інтервалах варіювання факторів одного максимального значення міцності спресованих зразків, яке досягається при невеликих величинах ущільнюючого зусилля і різних вмістом води. Максимальне значення міцності для каолінової глини становить 40,2 МПа при $P = 30$ МПа. У міру збільшення тиску пресування міцність зразків зростає рівномірно.

Для глинистих мінералів, при будь-якій величині ущільнюючого зусилля, існує таке оптимальне значення початкової маси, при якому міцність спресованих зразків максимальна і яке відповідає наявності рідких плівок мінімальної товщини на поверхні частинок, що забезпечують інтенсивне переміщення останніх один щодо одного і досягнення можливо

найбільш щільної їх упаковці. При підвищенні тиску пресування оптимальний вологовміст для глини зменшується.

Таким чином, отримані за допомогою статистичних методів планування експерименту дані, дозволили охарактеризувати в математичній формі залежності між міцністю зразків і величинами тиску пресування і вмісту вологи в досить широких межах зміни цих параметрів, а також встановити, на підставі аналізу отриманого рівняння регресії, деякі особливості структуроутворення, має місце при ущільненні дисперсій глини Веселовського родовища.

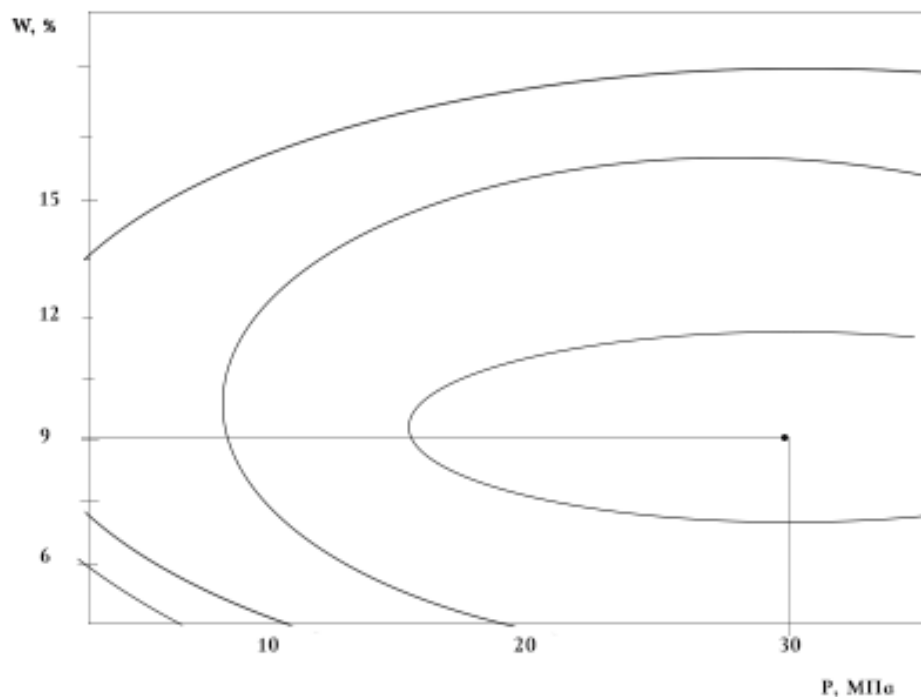


Рисунок 3.3 Положення ліній рівної міцності ущільнених дисперсій глини Веселовського родовища в залежності від вологості W та тиску пресування P .

3.5 Дисперсійний аналіз за результатами випробування обпалених зразків глини

Завданням дисперсійного аналізу є дослідження впливу факторів (вологості $W, \%$ і тиску пресування РПР, МПа) на зміну навантаження на стиск. Дані, отримані в ході експерименту, представлені у вигляді таблиці (табл. 3.4) та рисунку 3.3, на якому зображено залежність міцності від вологості при різних тисках пресування.

Таблиця 3.5 – Вихідні дані

W, %	P _{пр} , МПа			Всього
	10	20	30	
6	21,6	31,6	32,8	298,3
	22	31,3	33	
	21,8	31,5	32,7	
9	24	32,3	39,2	277,2
	23,6	32,2	39,1	
	24,2	32,2	39,4	
12	24,8	36,7	24	265,9
	24,8	36,8	24,3	
	24,6	36,8	24,1	
Всього	211,4	310,4	279,6	801,4

P, МПа

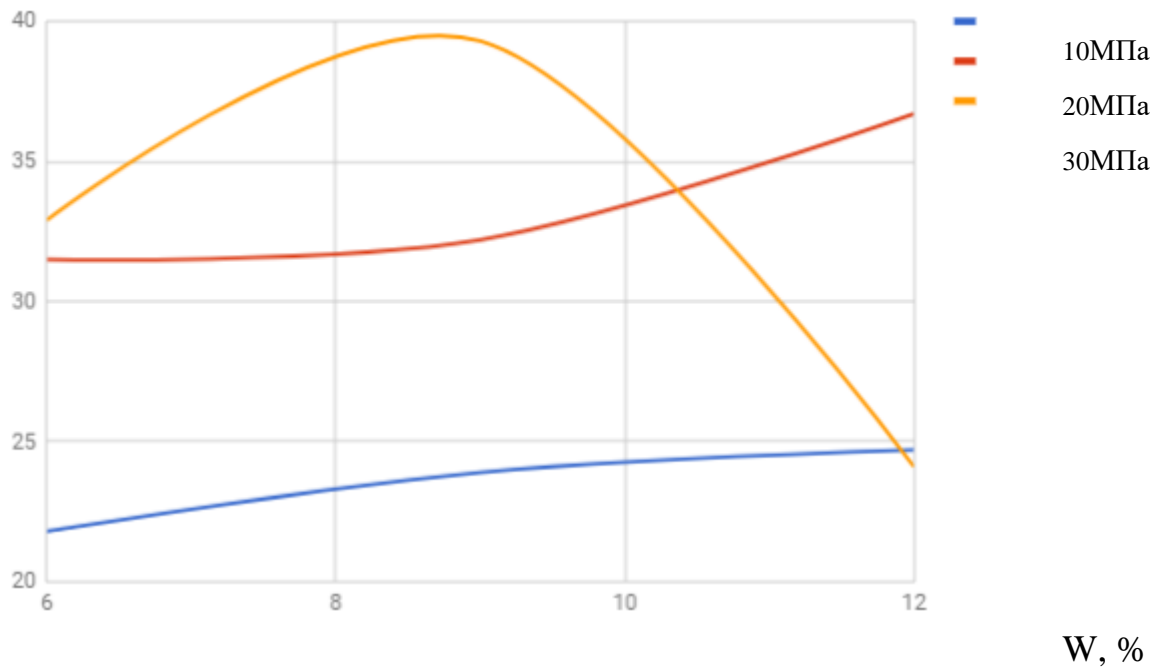


Рисунок 3.4 – Залежність вологості від тиску руйнації.

1) Знаходимо суму спостережень в кожній ячейки:

$$y_{ij} = \sum y_{ijm} \quad (3.3)$$

2) Знаходимо квадрат суми спостережень в кожній ячейці:

$$(y_{ij})^2 = (\sum y_{ijm})^2 \quad (3.4)$$

3) Сума по рядкам:

$$A_i = \sum \sum y_{ijm} \quad (3.5)$$

4) Сума по стовпчиках:

$$B_i = \sum \sum y_{jim} \quad (3.6)$$

5) Всього:

$$\sum \sum \sum y_{jim} = \sum A_i = \sum B_i = 801,4 \quad (3.7)$$

6) Сума квадратів усіх спостережень:

$$SS_1 = \sum \sum \sum (y_{ijm})^2 = 74192.48 \quad (3.8)$$

7) Сума квадратів всього по рядкам на кількість спостережень в рядку:

$$SS_2 = \sum (A_i)^2 / k * m = 26804.8 \quad (3.9)$$

8) Сума квадратів всього по стовпцям віднесена до кількості спостережень в стовпцях:

$$SS_3 = \sum (B_i)^2 / l * m = 24357.14 \quad (3.10)$$

9) Квадрат загального підсумку, віднесений до кількості всіх спостережень:

$$SS_4 = (\sum A_i^2) / k * m * l = 23786.74 \quad (3.11)$$

10) Сума квадратів відхилень середнього для параметра водопоглинання від загального середнього:

$$S_A = SS_2 - SS_4 = 3018.06 \quad (3.12)$$

11) Сума квадратів відхилень середнього для параметра пресування від загального середнього:

$$S_B = SS_3 - SS_4 = 570.40 \quad (3.13)$$

12) Загальна сума квадратів відхилення для кожного значення навантаження на стиск від загального середнього для вибірки:

$$S_{\text{общ}} = SS_1 - SS_4 = 50405.74 \quad (3.14)$$

13) Сума квадратів, пов'язана з помилкою:

$$S_{\text{общ}} = (SS_1 - \sum \sum \sum (y_{ijm})^2) / m = 16600.74 \quad (3.15)$$

- 14) Залищкова сума квадратів відхилення, пов'язаний з впливом водопоглинання від тиску пресування:

$$S_{AB} = S_{\text{общ}} - S_A - S_B - S_{\text{пом}} = 30216,53 \quad (3.16)$$

- 15) Дисперсія, що пов'язана з впливом водопоглинання:

$$S_A^2 = S_A / (l - 1) = 1509.03 \quad (3.17)$$

- 16) Дисперсія, що пов'язана з впливом тиску пресування:

$$S_B^2 = S_B / (k - 1) = 285.20 \quad (3.18)$$

- 17) Дисперсія, що пов'язана з помилкою:

$$S_{\text{пом}}^2 = S_{\text{пом}} / (m - 1) * k * l = 922.26 \quad (3.19)$$

- 18) Дисперсія, що пов'язана з впливом взаємодії:

$$S_{AB}^2 = S_{AB} / (k - 1) * (l - 1) = 7554.13 \quad (3.20)$$

- 19) Оцінюємо вплив факторів окремо та разом:

Умови значу значущості $F_T < F_P$

$F_{PA} = S_A^2 / S_{\text{пом}}^2 = 1.64$, згідно таблиці 3.3 Квантилі Фішера знаходимо:

$$F_{TA} = 3.6 \quad (q = 0.05, f_1 = 2, f_2 = 18) \quad (3.21)$$

$$F_{PB} = S_B^2 / S_{\text{пом}}^2 = 0.33 \quad (3.22)$$

$$F_{TB} = 3.6 \quad (q = 0.05, f_1 = 2, f_2 = 18) \quad (3.23)$$

$$F_{PB} = S_B^2 / S_{\text{пом}}^2 = 8.19 \quad (3.24)$$

$$F_{TAB} = 2.9 \quad (q = 0.05, f_1 = 4, f_2 = 18) \quad (3.25)$$

Таким чином, застосування дисперсійного аналізу показує, що зміна тільки водопогличення або тільки тиску пресування не впливає на зміну системи загалом. Навпаки, зміна одночасно двох параметрів значно впливає на систему.

Математична модель показала, що спостерігається залежність вологості та міцності виробу, було обрано вологість 9 % та тиск 30 МПа як оптимальні для використання ПАР.

3.6 Експериментальні данні та результати з додаванням ПАР

Для наочної демонстрації впливу ПАР на зразки готується серія зразків з заданими вологістю та тиском і зі змінним показником вмісту ПАР. Показники наведені у таблиці 3.7, а також на рисунку 3.5 зображено залежність різної кількості вмісту ПАР від тиску руйнації.

Отже, з отриманих результатів досліди було експериментально доведено, що при введенні ПАР до прес-порошку зразків, їх міцність зростає, завдяки більш щільному пресуванню та зменшенню кількості закритого повітря в середині зпресованого зразку. Найбільш ефективна кількість ПАР виявилась 0,2 %. Введення більшої кількості ПАР (0,3%) показало спад міцності виробів, це може бути пов'язано з тим, що він заважає процесу спікання при випалі.

Таблиця 3.7 – Експериментальні значення другої серії зразків

№ досліду	Вологість, %	Тиск пресування, МПа	Тиск руйнації зразку, МПа	Вміст ПАР, %
1	9	30	44,5	0,1
2			44	
3			45	
4			49	0,2
5			49,8	
6			50	
7			46	0,3
8			46,3	
9			46	

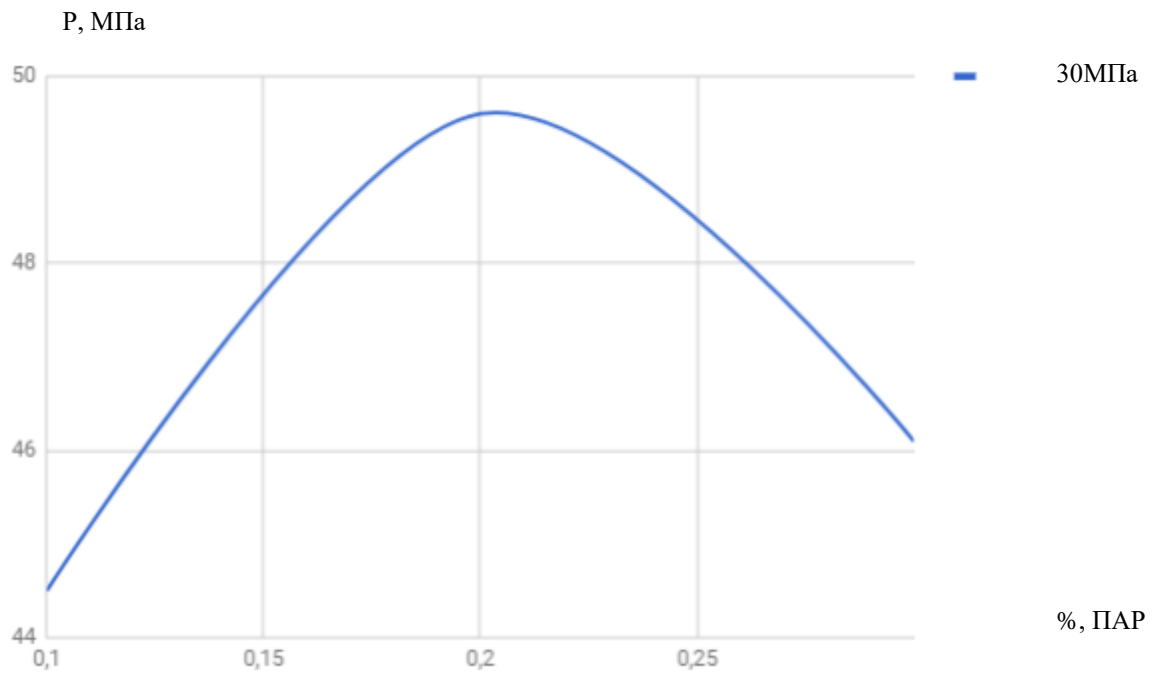


Рисунок 3.5 – Залежність вмісту ПАР від тиску руйнації.

ВИСНОВКИ

1. Результат рентгенофазового аналізу показав, що глина Вселовського родовища (в основному представлена мінералом каолінієм) містить 30,9 % Al_2O_3 , 54,5 % SiO_2 і 14,2% H_2O .

2. Вивчення впливу основних параметрів (тиску та вологості) на процес напівсухого пресування з застосуванням метода математичного планування експерименту. В результаті дослідження отримали рівняння регресії, що адекватно описує експериментні дані.

3. Побудована поверхня відгуку та визначені оптимальні умови процесу: вологість – 9% та тиск пресування 30Мпа.

4. На основі отриманих оптимальних показників вологості та тиску пресування, було вивчено вплив ПАР (поліметилгідрогенсилан) на міцність зразків в межах 0,1...0,3 %.

5. Міцності сирцю і випалених виробів забезпечується в процесі формування за рахунок збільшення числа контактів між частинками твердої фази. Експериментально підтверджено, що введення ПАР в глинисту сировину дозволяє підвищити міцність обпалених виробів. Так, найкращі результати були отримані при додаванні 0,2% ПАР и міцність зразків підвищлася на 26% від отриманих результатів при таких самих умовах, але без додавання ПАР.

6. Отримані результати дозволять уточнити оптимальні технологічні параметри при організації виробництва плитки на підприємстві.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Химическая технология керамики: Учебное пособие для вузов /под ред. Проф. И.Я.Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. -496 с.
2. Боженев П.И. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности Текст.:учеб. для вузов / П.И. Боженев, И.В. Глибина, Б.А. Григорьев М.: Строй из дат, 1986. – 136с.
3. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики Текст.: учеб. для вузов / В.К. Канаев. М.: Стройиздат, 1990. -264 с.
4. 6. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики Текст./ В.Ф. Павлов. М.: Стройиздат, 1977,- 239 с.
5. Шмитько Е.И. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил Текст./Е.И. Шмитько, С.В.Черкасов //Строительные материалы,-1993.-№8,-С.26-29.
6. Шмитько Е. И. О влиянии влажностного фактора на процессы начального структурообразования в цементном тесте. Текст./Е.И. Шмитько // Изв. Вузов. Строительство, 1994. -№ 11. с. 70-75.
7. 10. Сулов А.А. Роль внутренних сил в процессах раннего структурообразования керамических формовочных масс. Текст./ А. А. Сулов, Е.И. Шмитько, А.Т. Важинский //Изв. вузов. Строительство. 1998, - № 11-12. -С.63-68.
8. Лундина М.Г. Добавки в шихту при производстве керамических стеновых материалов.
9. Текст.: обзор и информ сб./ М.Г Лундина М., 1974. - 25 с,- Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей/ ВНИИСЭМ; сер.4).

10. Гузман І.Я. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. – М.: ООО РИФ «Будматеріали», 2003. – 496 с.
11. Гинзбург И.И. Ближайшие задачи при решении важнейших проблем минералогии глин. Исследование и использование глин. Текст./ И.И. Гинзбург// Материалы совещания во Львове в мае-июне 1957 года / Изд. Львовского университета Львов, 1958.-С. 7-31.
12. Горбачев Б.Ф. Месторождения каолинов СССР. - М.: Недра, 1974.—321с.
13. Бондарчук В.Г. Геологія родовищ корисних копалин України.— Київ: Наукова. Думка, 1969. - 302 с.
14. Овчаренко Ф.Д. Каолины Украины. Справочник. -Киев: Наукова думка, 1982. - 350 с
15. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. К., Наукова думка, 1968.-320 с.
16. Растрененко А.И. О сорбционных свойствах катионзамещенных бентонитов. - В кн. Бентонитовые глины Украины. - Ч. 3. К., 1959, с. 45-51.
17. Ничипоренко С.П. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов. - Киев: Наукова Думка, 1978.- 202с.
18. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика - новая область М.: Знание, 1958 — 64 с.
19. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений Текст./В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. М.: Высш. шк. - 1988.-400 с.
20. Ничипоренко С.П., Хилько В.В. Влияние ориентации частиц на структуро-механические свойства паст палыгорскита. - ДАН СССР, 1963, 149, №6, с. 1377-1379.
21. Регель В.Р., Слуцкий А.И. Кинетическая природа прочности. - Ризика сегодня и завтра. Прогноза науки. Л., 1973, - с. 90-175.
22. Попильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. - М.: Металлургия, 1968.-272с.

23. Комський Г.З. Управління структурно-механічними властивостями шлікеру у виробництві керамічної плитки з метою зниження її вологості. – Електронна бібліотека дисертацій, 2011. – 26 с.
24. Іванюта Г.М. Настінні керамічні вироби на основі опок, модифікованих ПАР. – Електронна бібліотека дисертацій, 2005. – 13 с.
25. ДСТУ Б. В. 2.7 – 282: 2011. Плитки керамічні. Технічні умови – К.: Укрархбудінформ. – 32.
26. ДСТУ Б. В. 2.7 – 283: 2011. Плитки керамічні. Методи випробувань – К.: Укрархбудінформ. – 18 с.
27. IDAE Institute para la Diversificacion y Ahorro de la Inergia. Энергосбережение в производстве керамики и кирпича. -Termie.-25с.
28. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.-М.: Московского университета, 1976.-232с.
29. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. - М.: Высшая школа, 1981.-430с.
30. Ахназарова С. Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. - М.:Высшая школа, 1985.-327с.
31. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.—Л., Химия, 1971.
32. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы прогнозирования экстремальных экспериментов. М. - Л., Наука, 1965.
33. Ахназарова, С.Л., Кафаров В.В. Статистические методы прогнозирования и обработки экспериментов. МХТИ, М: 1972.
34. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами.—Мир, 1973.
35. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ.— статистика, 1973.
36. Налимов В.В. Применение математической статистики в веществах. - М.:Физматгиз,1960.

37. Степанов Н.Ф., Ерлымика М.Е., Филиппов Г.К. Методы линейной алгебры в физической химии.—М.:МГУ,1976.

38. Абрамзон А.А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества Текст.: справочник/ А.А. Абрамзон и др. Л.: Химия, 1984. -392 с.