

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут** Навчально-науковий інженерно-технічний інститут  
ім. акад. І.С. Гулого

**Кафедра** теплоенергетики та холодильної техніки

**«До захисту в ЕК»**  
Директор інституту  
Блаженко С.І.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

**«До захисту допущено»**  
Завідувач кафедри  
Петренко В.П.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

«   » \_\_\_\_\_ 2021 р.

«   » \_\_\_\_\_ 2021 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

зі спеціальності \_\_\_\_\_ 144 Теплоенергетика \_\_\_\_\_  
(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної  
програми \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Теплоенергетика та енергоефективні технології \_\_\_\_\_

на тему: Підвищення енергоефективності технології термооброблення  
декорованих глазурованих керамічних плиток

Виконав здобувач 2 курсу, групи ЗТЕ-2М

Савченко Олег Леонтійович  
(прізвище, ім'я, по батькові повністю) \_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник проф. Недбайло Олександр Миколайович  
(прізвище, ім'я та по батькові повністю) \_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент к.т.н. Божко Ігор Костянтинович  
(прізвище, ім'я та по батькові повністю) \_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що в цій кваліфікаційній  
роботі немає запозичень із праць  
інших авторів без відповідних  
посилань.

Здобувач \_\_\_\_\_ (підпис)

Київ – 2021 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Навчально-науковий інженерно-технічний інститут ім.акад. І.С.Гулого  
Кафедра теплоенергетики та холодильної техніки

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 144 Теплоенергетика  
(код і назва)

Освітньо-професійна програма Теплоенергетика та енергоефективні технології  
(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТЕХТ

проф. Василенко С.М.

“10” листопада 2020 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Савченка Олега Леонтійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток

керівник роботи проф. Недбайло Олександр Миколайович, д.т.н., с.н.с.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “09”11.2020 року № 935-кв

2. Строк подання здобувачем роботи 01.02.2021 року

3. Вихідні дані до роботи Технологічна лінійка з виробництва керамічної глазурованої плитки, обладнання для дослідження теплофізичних параметрів керамічних плиток

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Аналіз сучасних способів виробництва декорованих керамічних плиток.
2. Розгляд устаткування, що використовується у керамічному виробництві.
3. Удосконалення дослідницьких процесів утискання керамічних плиток.
4. Формування висновків.
5. Перелік графічного матеріалу

Презентація лабораторної роботи (10 слайдів)

SHOTON MI 9 SE  
AI TRIPLE CAMERA

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 10.11.2020

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Ближкочасний план з виробництва кераміки для зварювальної індустрії, обладнання для дослідження теплової стійкості керамічних матеріалів зварювальної індустрії	10.11.2020	Виконано
2.	Аналіз сучасних способів виробництва кераміки керамічними шпонами	18.11.2020	Виконано
3.	Аналіз сучасних способів виробництва кераміки керамічними шпонами	24.11.2020	Виконано
4.	Розгляд удіяння кераміки, що використовується на керамічних виробництвах	30.11.2020	Виконано
5.	Проведення досліджень процесів сушіння керамічних шпонів	08.12.2020	Виконано
6.	Формування висновку	14.12.2020	Виконано
7.	Презентація матеріальної роботи	21.12.2020	Виконано
8.		23.12.2020	Виконано

Здобувач

  
(підпис)

Савченко О.Л.  
(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

  
(підпис)

Недбайло О.М.  
(прізвище та ініціали)

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ. . . . .	.6
ВСТУП . . . . .	.9
Розділ 1. АНАЛІЗ СПОСОБІВ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДЕКОРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ ПЛИТОК . . . . .	.12
1.1. Декорування керамічних виробів . . . . .	.12
1.2. Надглазурні керамічні (муфельні) фарби як об'єкт сушіння . . . . .	.18
1.3. Устаткування, яке застосовується для виробництва глазурованих та декорованих керамічних плиток . . . . .	.21
1.4. Аналіз стану виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток і задачі дослідження . . . . .	.43
Розділ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СТЕНДИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ . . . . .	.47
2.1. Експериментальні стенди для дослідження процесів сушіння надглазурних керамічних фарб . . . . .	.47
2.2. Розробка методики дослідження теплоємності колоїдних капілярно- пористих матеріалів методом ДСК . . . . .	.51
2.3. Обладнання для дослідження теплофізичних характеристик порошко- подібних сумішей . . . . .	.55
2.4. Математичні методи проведення досліджень . . . . .	.59
2.5. Похибки проведення експериментів . . . . .	.64
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СУШІННЯ НАДГЛАЗУРНИХ КЕРАМІЧНИХ ФАРБ . . . . .	.67
3.1. Розробка тепломасометричного пристрою для дослідження кінетики сушіння надглазурних керамічних фарб. . . . .	.67

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>		
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			
Розроб.		<i>Савченко О.Л.</i>			Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.						4	90
Керівник		<i>Недбайло О.М.</i>			4 <i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
Н. Контр.							
Затверд.		<i>Петренко В.П.</i>					

3.2. Визначення теплофізичних характеристик надглазурних керамічних фарб . . . . .	.73
3.3. Вивчення термовластивостей фарб і їх розчинників . . . . .	.80
3.4. Дослідження кінетики сушіння надглазурних керамічних фарб . . . . .	.87
<a href="#">ВИСНОВКИ</a> . . . . .	.93
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ . . . . .	.94

## АНОТАЦІЯ

Розроблення енергоощадних технологій виробництва декорованих керамічних плиток широкої колірної гами, в тому числі, люмінесцентних є актуальною задачею. Саме розв'язанню цієї проблеми присвячена дана магістерська робота.

В зв'язку з цим, основні задачі роботи мають такі напрямки:

- визначення теплофізичних характеристик надглазурних керамічних фарб;
- вибір вітчизняного розчинника (в'язучого) для люмінесцентних фарб;
- розроблення енергозберігаючих режимів сушіння надглазурних керамічних фарб;
- впровадження енергозберігаючої технології виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток.

Розроблений метод дослідження процесів тепломасообміну при сушінні тонкого шару матеріалу на твердій основі за допомогою тепломасометричного пристрою.

Встановлені оптимальні режими сушіння надглазурних керамічних фарб, в тому числі, люмінесцентних. За результатами досліджень проведений аналіз процесу сушіння і встановлені залежності процесу від параметрів теплоносія та хімічного складу пігментів, а також органічних розчинників. В результаті досліджень підібраний вітчизняний органічний розчинник (в'язуче) для люмінесцентних фарб, що забезпечує стійке покриття на керамічній поверхні та якість одержаних фризів і бордюрів, що дозволило розробити вітчизняну технологію виробництва.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		<i>Савченко О.Л.</i>			<i>Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>							2	90
<i>Керівник</i>		<i>Недбайло О.М.</i>				6		
<i>Н. Контр.</i>						<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
<i>Затверд.</i>		<i>Петренко В.П.</i>						

Ключові слова: керамічні плити, визначення теплофізичних характеристик надглазурних керамічних фарб, вибір вітчизняного розчинника, режими сушіння, виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток.

## ANNOTATION

Development of energy-saving technologies for the production of decorated ceramic tiles in a wide range of colors, including fluorescent, is an urgent task. This work is devoted to the solution of this problem.

In this regard, the main objectives of the work are as follows:

- determination of thermophysical characteristics of overglaze ceramic paints;
- development of an experimental stand for the study of heat and mass transfer processes during drying of overglaze ceramic paints;
- choice of domestic solvent (binder) for fluorescent paints;
- development of energy-saving modes of drying of overglaze ceramic paints;
- introduction of energy-saving technology for the production of glazed decorated ceramic tiles.

The method of research of processes of heat and mass transfer at drying of a thin layer of material on a firm basis by means of the heat and massometric device which is protected by the author's certificate is developed.

The optimal modes of drying of overglaze ceramic paints, including luminescent ones, have been established. According to the results of research, the analysis of the drying process and the dependences of the process on the parameters of the coolant and the chemical composition of pigments and organic solvents. As a result of research, a domestic organic solvent (binder) for fluorescent paints was selected, which provides a stable coating on the ceramic surface and the quality of the obtained friezes and curbs, which allowed to develop domestic technology for the production of friezes and curbs and implement it in production.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>		
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>			
<i>Розроб.</i>	<i>Савченко О.Л.</i>				<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>						3	90
<i>Керівник</i>	<i>Недбайло О.М.</i>				8		
<i>Н. Контр.</i>					<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
<i>Затверд.</i>	<i>Петренко В.П.</i>						

Key words: ceramic tiles, determination of thermophysical characteristics of overglaze ceramic paints, choice of domestic solvent, drying modes, production of glazed decorated ceramic tiles.

## ВСТУП

Будівельна кераміка є одним із самих ємних сегментів керамічного ринку. Вона складає 30-40% всього обсягу матеріалів, що використовуються у будівництві та ремонті будівель. Ще більш широко застосовується кераміка в реконструкції будинків — майже половина всіх будматеріалів. Саме кераміка, на думку архітекторів, формує обличчя багатьох будівельних об'єктів. Це, насамперед, лицьова цегла, черепиця, зовнішня і внутрішня лицювальна плитка, спеціалізована плитка для промислових будинків і агресивних виробництв. На думку експертів, Україна має високий потенціал у цій галузі. В останні роки обсяги виробництва плитки і будівельних матеріалів зростає.

За останні роки в Україні чітко просліджується тенденція до збільшення рівня виробництва керамічної глазурованої плитки для внутрішнього облицювання стін.

При використанні керамічної глазурованої плитки для внутрішнього облицювання приміщень велика увага приділяється колірній гамі та якості лицювальної плитки. Одним із способів прикрасити глазуровану плитку є її декорування шляхом нанесення на її поверхню надглазурних (керамічних) фарб із подальшим їх сушінням і закріпленням під флюсом низькотемпературним випалом при температурах 600 - 850 °С [1, 2].

З огляду на те, що загальна тенденція енергоспоживання в усьому світі зараз така, що витрати енергії подвоюються кожні 20 років, вартість виробництва енергії безупинно зростає.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		<i>Савченко О.Л.</i>			<i>Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>							6	90
<i>Керівник</i>		<i>Недбайло О.М.</i>				10		
<i>Н. Контр.</i>						<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
<i>Затверд.</i>		<i>Петренко В.П.</i>						

Тому дуже актуальною є задача створення малоенергоємних технологій за рахунок інтенсифікації процесу сушіння надглазурних керамічних фарб, що забезпечують скорочення споживання енергії при одночасному підвищенні якості одержуваних виробів.

*Мета і завдання дослідження.*

Метою дослідження є створення енергоощадної технології виробництва керамічних плиток, бордюрів і фризів широкої кольорової гами, в тому числі і оздоблених люмінесцентними глазурями, що застосовуються в різноманітних панно, вказівниках, табло, знаках на залізниці, в аеропортах, на автострадах, в тунелях і т.д., а також сріблом та золотом, що мають не тільки привабливий зовнішній вигляд, але й певні функціональні властивості.

*Об'єкт дослідження* – технологія сушіння надглазурних керамічних фарб.

*Предмет дослідження* – надглазурні муфельні фарби, в тому числі, люмінесцентні, на органічних розчинниках.

# РОЗДІЛ 1

## АНАЛІЗ СПОСОБІВ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДЕКОРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ ПЛИТОК

### 1.1. Декорування керамічних виробів

Після Великої Жовтневої соціалістичної революції в нашій країні швидко почала розвиватися керамічна промисловість. Важливу роль у цьому зіграли створені науково-дослідні інститути: Науково-дослідний інститут будівельної кераміки (Москва), Ленінградський інститут прикладної хімії і факультети силікатної технології в Київському і Харківському політехнічних інститутах для підготовки висококваліфікованих фахівців.

Продовжили праці М.В. Ломоносова, Д.І. Виноградова в області кераміки роботи Д.С. Белянкіна, П.А. Земятченського, П.П. Будникова, І.А. Булавіна, А.І. Августиника, Е.Л. Рохваргера, С.Г. Туманова та ін. [2, 5, 7, 8, 9, 10, 11].

Для декорування керамічних виробів використовують надглазурні (муфельні) фарби з низькою температурою випалу (від 600 до 850°C). Вони застосовуються переважно для прикрашання порцеляни і фаянсу, а останнім часом, і глазурованої керамічної плитки для оздоблення внутрішніх приміщень.

Надглазурні фарби являють собою суміш барвних речовин (пігментів) зі спеціальними легкоплавкими стеклами, так називаними флюсами. Призначення флюсу — закріпити фарбу на глазурованому виробі, придати їй гарний блиск і здатність міцно з'єднуватися з глазур'ю. Для кожної фарби підбирають відповідний флюс, що не руйнував би фарбу.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		<i>Савченко О.Л.</i>			<i>Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>							8	90
<i>Керівник</i>		<i>Недбайло О.М.</i>				12		
<i>Н. Контр.</i>						<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
<i>Затверд.</i>		<i>Петренко В.П.</i>						

Як барвні речовини для одержання надглазурних фарб застосовують окисли хрому, заліза, марганцю, кобальту, сурми, міді, кадмію, олова, нікелю, свинцю, вісмуту та ін. (кожний окремо та у сполученні їх один з одним), а також їх алюмінати і силікати. Як пігменти також можуть служити й окремі високодисперсні метали в колоїдному стані, наприклад, золото, мідь, срібло, а також глинозем, окис цинку і речовини, що самі по собі, будучи безбарвними, істотно впливають на забарвлення пігменту [2, 4].

Незважаючи на те, що кількість речовин, що офарблюють, незначна, користуючись ними в різних сполученнях, усе-таки можна досягти майже всіх бажаних відтінків. Існує ряд речовин, що, будучи самі безбарвними, надають з пігментами інтенсивне забарвлення. Це завжди беруть до уваги при виборі флюсу [2, 4].

У таблиці 1.1 даний склад деяких надглазурних керамічних фарб за С.Г. Тумановим [2], а в таблицях 1.2 і 1.3 приведені склади флюсів для них.

Таблиця 1.1.

Склад деяких надглазурних керамічних фарб

Барвник		Флюс		Колір фарби після випалу
Склад	%	номер за табл. 1.2.	%	
1	2	3	4	5
$0,25\text{CoO}, 0,35\text{ZnO},$ $0,41\text{PbO} \begin{cases} 0,1\text{B}_2\text{O}_3 \\ 0,5\text{SiO}_2 \end{cases}$	100	-	-	Синя
$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	15-30	1	85-70	Блакитна
$0,5\text{CoO} \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	15-30	2	85-70	Бірюзова
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	20	3	80	Зелена
$0,5\text{CoO} \cdot 0,5\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	20	4	80	Синс-зелена
$0,25\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$	15-20	1	85-80	Світло-коричнева
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	20	1	80	Коричнева
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	22	5 6	43,5 33,5	Чорна
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	17-20	1	83-80	Червона
$\text{Pb}_2\text{CrO}_3$	22	5	78	Коралово-червона
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	18	7	82	Жовто-червона

Таблиця 1.2.

## Склад флюсів для надглазурних фарб

Номер флюсу	Молекулярний склад			
	Na <sub>2</sub> O	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	-	1,0	0,5	0,5
2	-	1,0	-	1,5
3	-	1,0	0,75	0,75
4	-	1,0	1,0	0,5
5	-	1,0	-	1,0
6	0,1	0,9	0,2	1,0
7	-	1,0	1,0	1,0

Таблиця 1.3.

## Склад флюсів для керамічних фарб

№ п/п	Вміст окислів в молях						Примітка
	Na <sub>2</sub> O	ZnO	K <sub>2</sub> O	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	-	-	-	1,00	-	1,25	Свинцевий флюс, розм'якшується при 540 °С
2	0,53	-	-	0,47	1,06	1,78	
3	0,32	-	0,11	0,57	0,65	1,08	
4	0,45	-	0,14	0,40	0,90	1,43	Флюс для синьої фарби
5	0,35	-	0,50	0,15	0,69	2,88	Флюс для пурпурної фарби
6	0,22	-	-	0,78	0,44	0,98	
7	0,87	-	-	0,13	1,75	0,99	
8	0,13	-	-	0,87	0,26	0,88	
9	-	-	-	1,00	-	0,69	Розм'якшується при 530 °С
10	0,36	-	0,01	0,63	0,71	1,19	
11	0,29	0,16	0,03	0,52	0,64	0,98	
12	0,17	0,05	0,02	0,76	0,34	0,86	
13	0,16	-	-	0,84	0,32	1,06	Флюс для сірої, а також для синьої фарби
14	-	-	-	1,00	0,15	0,94	Флюс для сірої, залізо-червоної і жовтої фарби
15	0,85	-	-	0,15	1,70	1,71	Флюс для карміну, для зеленої та білої фарби
16	-	-	-	1,00	2,37	1,26	Флюс для пурпурної фарби
17	-	-	-	1,00	0,73	0,28	Флюс для фіолетової фарби
18	-	-	-	1,00	0,25	1,08	
19	-	-	-	1,00	0,40	0,42	Флюс для зеленої фарби
20	-	-	-	1,00	0,60	1,26	Флюс для голубої фарби
21	-	-	-	1,00	3,31	-	Флюс для світло-зеленої фарби
22	-	-	-	1,00	0,50	0,60	Нейтральний флюс для жовтої, коричневої та жовто-коричневої фарби
23	0,60	-	0,10	0,30	2,50	0,70	Флюс для пурпурної фарби
24	0,30	-	0,10	0,60	1,10	0,30	Флюс для фіолетової фарби

Як видно з наведених даних, усі флюси містять значну кількість окислів свинцю, тобто є токсичними. У зв'язку з цим давно стоїть задача зниження в флюсах вмісту PbO або його повного виключення. Вирішення цієї задачі досить непросте, бо PbO, що міститься в флюсах, має декотрі важливі властивості, які важко досягти за допомогою інших компонентів. До важливих позитивних властивостей належить низька температура плавлення, невеликий поверхневий натяг, невеликий коефіцієнт розширення і висока заломлюваність променів, що забезпечує блиск і яскравість барв [9].

Для живописних робіт фарби розтирають на скипидарі у кульових млинах, мелючими тілами в яких служать кременеві та уралітові кулі, кількість яких має бути постійною. Співвідношення між фарбою, кулями і скипидаром, що завантажують в кульовий млин, повинне бути 1 : 1,2 : 0,5 по вазі. Розтерта у кульовому млині фарба зливається у чистий посуд через сито з 2500 отв./см<sup>2</sup> і закривається кришкою [5].

Перед застосуванням фарбу у вигляді сухого порошку розтирають шпателем з скипидарною олією (густим скипидаром). Кількість фарби і скипидарної олії встановлюється залежно від характеру барвника і малюнка. При цьому необхідно мати на увазі, що розтерати фарбу необхідно з врахуванням швидкості висихання добавок до фарб (скипидар, каніфольно-скипидарна мастика) [5].

Звичайно нормально підготовлена фарба повинна підсихати на порцелянових виробах не більше 15 хв. після накладання. Правильно підготовлена фарба повинна легко сходити з пензля та залишати на виробі рівномірний слід або, якщо це необхідно, слід з рівномірним відтінком. Фарба, що висихає повільно, забруднює вироби, а та, що висихає швидко, нерівно лягає на вироби.

Надглазурне забарвлення порцелянових та керамічних виробів можна здійснювати також способом розпилення фарби з допомогою аерографа, трафарету, друку, штампом, обведенням лініями та способом декалькоманії.

На керамічну плитку водний розчин фарби наноситься через трафарет, а потім закріплюється сушінням. Після сушіння через трафарет на фарбу наноситься флюс, що при подальшому випалі закріплює фарбу на керамічній плитці. При температурі 600°C і вище відбувається розм'якшення глазури і розплавлення флюсу. Це сприяє стійкому закріпленню декору на плитці.

Існують два способи нанесення золота на готові глазуровані керамічні вироби. Перший полягає в тім, що обложене порошкоподібне металеве золото, змішане з плавнем  $\text{V}_2\text{O}_3$  і лавандовою олією, наносять на глазуровані керамічні вироби, які потім випалюють у муфелі;  $\text{V}_2\text{O}_3$  плавиться, закріплює золото на поверхні глазури. Оскільки при цьому способі позолота виходить матова, її потім полірують дуже тонко здрібненим піском чи гладким агатом [2].

По другому способу золото застосовують у виді розчину його органічної сполуки, причому при випалі воно відновлюється у вигляді блискучого шару.

Спосіб виготовлення препарату полягає в наступному: до 100 г скипидару (чи розмаринової олії) додають 25 г сірчаного колчедану, 50 г венеціанського терпентину і нагрівають на масляній чи піщаній бані протягом 1,5 годин з таким розрахунком, щоб до кінця реакції вийшло близько 75 г суміші. У результаті взаємодії сірки зі скипидаром виходить терпенсульфід—  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$ , що являє собою маслянисту однорідну рідину темно-коричневого кольору зі специфічним ефірним запахом. Для одержання терпенсульфиду замість сірки можна брати  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  чи сірчистий азот  $\text{N}_4\text{S}_4$ . Напівхлористу сірку додають до скипидару поступово при сильному охолодженні останнього, тому що реакція протікає дуже бурхливо. При одержанні терпенсульфиду шляхом взаємодії скипидару з  $\text{N}_4\text{S}_4$ , останній береться в кількості 35 г на 100 г скипидару. Суміш нагрівають до 165° С на протязі 1...1,5 годин.

$\text{AuCl}_4$  розчиняють у метиловому спирті і додають до терпенсульфиду з таким розрахунком, щоб у 100 г терпенсульфиду містилося 30 г металевого золота. Отриману суміш збовтують і залишають стояти 15 хвилин при легкому нагріванні на водяній бані [2, 6].

Спирт потім відганяють, а залишок розчиняють у хлороформі, нейтралізують безводною содою і дають відстоятись протягом 12 годин. Відфільтровану рідину обережно вливають у метиловий спирт, при цьому випадає резинат золота. Останній промивають метиловим спиртом і просушують при 40 °С. 25 г резинату розчиняють у суміші з 25 г розмаринової олії і 10 г кропової. До цього розчину додають 1,2 г рідкого препарату родію і 6 г «вісмутового розчину», 0,5 г «хромового розчину», 14 г розчину сірійського асфальту в нітробензолі і 12 г розчину каніфолі в скипидарі.

Приготувати рідкий препарат золота можна і без попереднього виділення золотої смоли. Флюс можна вводити також у виді смоляних мил Bi, Cd, Ag, Ni, W, Se, V, розчинних у розмариновій чи іншій оліях. Рідкий препарат золота наносять на глазуровану поверхню керамічних виробів кистю і повільно висушують. Після випалу в муфелі (при температурі близько 750...800°C) золото відновлюється з з'єднань і на поверхні глазурованого виробу з'являється тонка плівка блискучого золота. Як проміжне явище виходить спочатку, при температурі 250...300°, чорне дзеркало (сірчисте золото), що потім, при більш високій температурі, розкладається на металеве золото і сірчистий газ. Витрати металу при використанні рідкого препарату золота набагато менші, ніж при застосуванні порошкового золота [2, 6].

Нанесення срібла і платини на вироби широко поширене у виробництві технічної кераміки. Металеве срібло осаджують зі слабого розчину азотно-кислого срібла міддю чи цинком, а платину — з нейтрального розчину хлорної платини кип'ятінням його з їдким калієм і глюкозою. Сполуки платини, іридію чи срібла змішують із сірчистим бальзамом і відповідним флюсом, наносять на глазурований виріб і обпалюють. Іноді до препарату домішують сполуки золота.

Блискучу платину одержують у такий спосіб: глазурований виріб покривають сумішшю нашатирної платини з лавандовим маслом або сірчистим бальзамом, а потім випалюють [2].

Останнім часом, для спеціальних цілей, оздоблення кераміки

здійснюється фотолюмінесцентними керамічними глазурями. Такі вироби широко застосовуються при оздобленні внутрішніх приміщень або зовнішніх стін споруд, наприклад, на залізниці, в аеропортах та морських портах, на автострадах, в тунелях і шахтах, стадіонах, у військових частинах, на спорядженні рятувальників, цивільної оборони, нафтопереробних та хімічних підприємств та ін.. Керамічні плитки, при оздобленні яких використана люмінесцентна глазур, можуть світитися в темноті на протязі 8 годин після поглинання усякого видимого світла за 10-30 хвилин, набуваючи практичну і художню цінності при освітленні [12, 13].

Технологія виробництва і застосування люмінесцентної глазури розроблена в Германії та Швеції і широко застосовується в Китаї. Фотолюмінесцентна керамічна глазур у виробництві люмінесцентних керамічних виробів може покривати поверхню повністю, або частково у вигляді букв, картинок, схем, діаграм. Фотолюмінесцентна керамічна глазур наноситься на поверхню керамічної плитки розпиленням або розливом глазури при повному покритті поверхні, а при частковому покритті - через шовкотрафаретний друк. Для збільшення руху водної суспензії глазури в неї додають 2 % каоліну та карбоксиметілцелюлози. Товщина люмінесцентного шару глазури повинна бути не менше 100 мкм. Температура випалу фотолюмінесцентної керамічної глазури повинна бути не нижче 1100°C.

## **1.2. Надглазурні керамічні (муфельні) фарби як об'єкт сушіння**

Останнім часом з розвитком виробництва керамічних виробів і розширенням міжнародних зв'язків України для виробництва глазурованих та декорованих керамічних плиток застосовуються імпорتنі фарби і пігменти. Одним з найбільших виробників пігментів і барвників є Degussa Metals Catalysts Cerdec AG [14].

Ці фарби в своїй основі мають пігменти Instant Color ® Plus. Пігменти мають широку колірну гаму, що складає безліч різних відтінків. Вони

розподілені рівномірно у вигляді часточок, розміри яких не перевищують 32 мкм. Надзвичайно тонкі, однорідні часточки, 99,9% яких гарантовано мають розмір 32 мкм, робить їх ідеальними для сучасних друкувальних пристроїв і для роликкових друкувальних машин.

Пігменти Instant Color ® Plus легко змішуються з рідинами при перемішуванні. Вони відповідають вимогами охорони навколишнього середовища, не містять свинцю (за винятком свинцевих) і особливо підходять для поливи без свинцю. Навіть свинцеві пігменти містять такі невеликі кількості свинцю, що додавання 10 % їх до кольорової глазури не потребує їх ідентифікації на визначення екологічної небезпеки. В фарби з використанням кадмію для отримання блискучих червоних і помаранчевих відтінків додають кристали силікату цирконію, утворюючи повністю інертні пігменти.

Пігменти Instant Color ® Plus мають оптимальну сумісність глазури. Навіть в непрозорих глазурах ці пігменти утворюють однорідні, без дефектів поверхні, незалежно від умов випалювання (традиційний чи швидкісний випал). Оскільки нема необхідності використовувати шарові млини для розмелювання фарб, виробники можуть легко переходити з одного кольору на інший, виготовляючи малі партії барвників. Використовуючи асортимент кольорів Instant Color ® Plus, можна легко одержати бажаний колір прямо в ємності для перемішування.

Усі фарби перевірені на процесі швидкісного випалу при температурі 1100°C протягом 75 хв. і відповідають встановленому стандарту. Фарба випускається тільки в тому випадку, якщо кольорова CIELAB-система різниці ΔE - менше ніж 1. Гранулометричний склад пігментів визначений лазерним гранулометром, а дисперсність перевірена залишком на ситі. Кадмієві пігменти перевірені на вміст кадмію.

Якщо раніше приготування фарб відбувалося шляхом розтирання пігментів в скипидарі, то тепер для приготування фарб використовують різні в'язучі (розчинники), які випускають фірми, що спеціалізуються на випуску

цієї продукції. Найбільш відомі фірми ZSCHIMMER&SCHWARZ (Німеччина) [15], FERRO (Німеччина) [16], HERAEUS [17] та інші.

Для розчину фарб на більшості підприємств застосовується водорозчинний універсальний препарат для декорування Decoflux WB 683 [15, 16], так зване в'язуче. Decoflux WB 683 створений на основі целюлози в розчині ізопропилового спирту і являє собою прозору рідину питомою густиною  $0,94 \text{ г/см}^3$  і вмістом сухих речовин 7,5%.

Препарат застосовується для декорування фарфору, кераміки, скла, емалей і може застосовуватися в полуавтоматичних і автоматичних машинах. При всіх способах переробки використовується вода як засіб для розбавлення та очистки, тобто очистка сит і апаратури проводиться водою.

Ізопропиловий спирт (пропанол-2) має хімічну формулу  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , молекулярну масу  $60,1 \text{ г/моль}$ , температуру плавлення  $-89 \text{ }^\circ\text{C}$ , температуру кипіння  $82,5^\circ\text{C}$  і питому теплоту випаровування  $r = 669,9 \text{ кДж/кг}$  при температурі кипіння. Теплота випаровування пропанолу-2 в залежності від температури наведена в таблиці 1.4 [18].

Таблиця 1.4.

Теплота випаровування пропанолу-2

t, °C	40	50	60	70	80	90	100
r, кДж/кг	737	723	705	687	670	648	628

Густина рідкого пропанолу-2 також залежить від температури (таблиця 1.5).

Таблиця 1.5.

Густина  $\rho$  рідкого пропанолу-2 [18]

t, °C	0	10	15	20	25	30
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	0,8012	0,7932	0,7892	0,7851	0,7809	0,7769

Останнім часом, окрім простих надглазурних муфельних фарб, запропоновані фотолюмінесцентні муфельні фарби Luminescent Printing Blue

або Luminescent Printing Green для глазурування керамічної плитки. Фотолюмінесцентні пігменти виготовлені на основі солей алюмінієвої кислоти. В складі пігментів немає фосфору, свинцю, радіоактивних елементів та інших шкідливих речовин. Вони абсолютно нешкідливі при використанні в побутових умовах. Мають фізичну та хімічну стабільність. Період нормальної експлуатації - 10 років з дня виготовлення [12, 13].

Речовина марки 80392 МФ служить розчинником (в'язучим) для люмінесцентних пігментів. Це прозора рідина питомою густиною  $0,89 \text{ г/см}^3$  і вмістом сухих речовин 8,5 - 9 % невідомого хімічного складу. Вона не розчиняється у воді, але розчиняється в етиловому спирті. Очистка сит і апаратури від фарби здійснюється ксилолом, ацетоном, уайт-спиритом або іншими розчинниками.

Оскільки невідомі хімічний склад і теплофізичні властивості речовини марки 80392 МФ, постала задача знайти такий вітчизняний розчинник, який міг би замінити імпортований і відповідати вимогам до розчинника: мати задовільні адгезійні властивості до керамічної плитки і утворювати стійкі суспензії з фотолюмінесцентними пігментами.

### **1.3. Устаткування, яке застосовується для виробництва глазурованих та декорованих керамічних плиток**

Виробництво глазурованих та декорованих керамічних плиток здійснюється на технологічних лініях поетапно. Спочатку виробляється прес-порошок за допомогою мокрої помелу маси та сушки шлікера на сушарках з розпиленням матеріалу. Тривалість підготовки маси на більшості керамічних заводів складає 10 - 12 годин, що значно перевищує тривалість сушіння та випалу плитки. На сушіння шлікера в сушарці з розпиленням матеріалу витрачається одна третина загальної кількості теплоти, яка йде на виготовлення плитки [7].

Фірма "Шуги" (Нідерланди) розробила технологію гранулювання порошку сухим способом, який має декілька етапів: безпосереднє гранулювання та зволоження компонентів в нагрітому вихровому потоці при наявності розпиленої води, сушіння та охолодження гранул в псевдокиплячому шарі до вологості 6 %. Готовий гранулят характеризується хорошими сипучістю та пресувальними якостями, а витрати енергії на його виготовлення значно нижчі, ніж при сушці з розпилюванням матеріалу [7].

При використанні порошоків тиск пресування становить 25 - 45 МПа. Після пресування плитки сушать в конвеєрних сушарках та випалюють в щілинних печах. При сушінні використовують методи, які відрізняються по способу підведення теплоти до матеріалу: конвективний, радіаційний, кондуктивний, в електромагнітному полі і комбінація цих методів. Найбільше поширення в керамічній промисловості одержали конвективне і конвективні - радіаційне сушіння.

Дослідженню процесу сушіння керамічних плиток присвячена значна кількість робіт. Теоретичні та прикладні дослідження вологопереносу в дисперсних системах викладені в роботах А.В. Ликова [19]. Стосовно до керамічних виробів основні закономірності процесу досліджені та узагальнені в роботах М.Ю. Лур'є, А.Ф. Чижського, А.Г. Солдатова та інших [20, 21, 22, 23, 24].

Інститутом НДІбудкераміки (Москва) створено більше 15 конструкцій щілинних конвеєрних сушарок продуктивністю від 200 тис. до 1 млн. м<sup>2</sup> плиток на рік для різних видів плиток, з різними джерелами теплопостачання. Сушарки збирають з окремих секцій з розривами чи без розривів між ними. Секція сушарки являє собою металевий каркас, облицьований зовні металевим кожухом з футерівкою з теплоізоляційних матеріалів. У деяких конструкціях каркас обшитий подвійними металевими стінками, між якими знаходиться теплоізоляція.

Кожна секція сушарки обладнана люками для чищення і спостереження за станом плиток у сушарці. Конвеєрні сушарки використовують як у складі конвеєрно-потоккових ліній із щілинними печами (КПЛ), так і окремо [10].

Інжекційні тунельні і мікросмолоскипові пальники встановлюють під конвеєром, інжекційні пальники з випромінювачами над конвеєром. Електронагрівачі встановлюють і під, і над конвеєром. Сушарки обладнані системою примусового відбору відпрацьованого теплоносія (сушильного агента). Розроблено проекти конвеєрних сушарок, що працюють цілком на газах і гарячому повітрі, що відходять від щілинних обпалювальних печей [3, 10].

Склад стрічково-сітчастої сушарки для керамічних плиток показаний на рис. 1.1. Стрічкою транспортера є сітчасте полотно 1, робоча ділянка якого проходить через тунель 2, а неробоча обгинає систему барабанів (натяжних і приводного) поза робочим простором сушарки. Обігривається вона панельними пальниками 4, розташованими під кутом один до одного, які утворюють стелю робочої частини тунелю. Плитки з пресів автоматично надходять на сітчасте полотно шириною 1,1 м і розташовуються на ньому рядами по шести плиток у кожнім. Пересуваючись на полотні зі швидкістю 0,028 м/с, плитки проходять через робочу зону, обладнану 11 парами пальників, установленими на відстані 250 мм від транспортера. Панель 3 кожного пальника зібрана з 20 керамічних плиток розміром 45x65x14 мм із 860 отворами діаметром 1,3 мм. Випромінююча поверхня пальника 0,06 м<sup>2</sup>. До пальників підводиться природний газ під тиском 0,05 МПа, який згоряє в отворах перфорованих плиток. Теплове навантаження пальника складає 55—70 кДж на 1 см<sup>2</sup> плитки. Панель пальника при згорянні газу нагрівається до 800—850°С і випромінює теплоту на поверхню вологого матеріалу. Гази, що відходять, віддаляються в атмосферу через колектор 5 [22, 25].

Найбільш ефективними пальниками є випромінюючі газові пальники. Найбільш поширені пальники Інституту газу НАНУ, фірм "Анторгаз" (Франція), "Шванк" (ФРН), "Термокаталітик" (США) [21].

Для сушіння лицювальних плиток сушарка має довжину 18 м. Тривалість сушіння 8,2 хв., продуктивність 86 м<sup>2</sup>/г. Для сушіння плиток для підлоги використовуються аналогічні сушарки довжиною 70 м. Тривалість сушіння 20 хв.

У щілинних стрічково-сітчастих сушарках плитки сушать до кінцевої вологості не вище 1%. У залежності від виду і товщини плиток тривалість сушіння складає 9—62 хв. Температура в робочій камері 210—300°C. Питомі витрати теплоти 6080—8500 кДж/кг випареної води [22].

Стрічково-сітчасті сушарки застосовують в основному для сушіння дрібних плиток - килимово-мозаїчних і типу «кабанчик». Для виробництва більш великих плиток проектують і споруджують автоматизовані лінії з роликівими щілинними сушарками.

Роликова щілинна сушарка в складі автоматизованої лінії ЛКРГП-500 (СМК-132) для виробництва лицювальних глазурованих плиток розміром 150x150 мм складається з двох однакових секцій довжиною по 4,5 м і шириною робочого каналу 1,15 м. Вони встановлені з розривом 0,75 м друг від друга. Робоча камера сушарки являє собою металічний каркас, облицьований зовні двох міліметровим сталевим листом. Стіни камери товщиною 250 мм викладені з шамотної та пінодіатомової цегли, перекриття ізольоване мінераловатними плитами [25]. Транспортний орган сушарки - роликівий конвеєр, який приводиться в рух послідовно по секціям ланцюгом, розташованим з однієї сторони. Діаметр ролика 32 мм, довжина – 2200 мм, крок 70 мм. Швидкість роликівого конвеєра 1,6 м/хв.

Кожна секція сушарки обладнана шістьма інжекційними газовими пальниками Ф15/1, встановленими під роликівим конвеєром із двох сторін у шаховому порядку по всій довжині секції. Пальники закінчуються трубчастими насадками. Теплопродуктивність пальників покриває всю потребу сушарки в теплоті. Крім того, сушарка має систему для подачі гарячих газів від печі, також покриваючи потребу сушарки в теплоті.

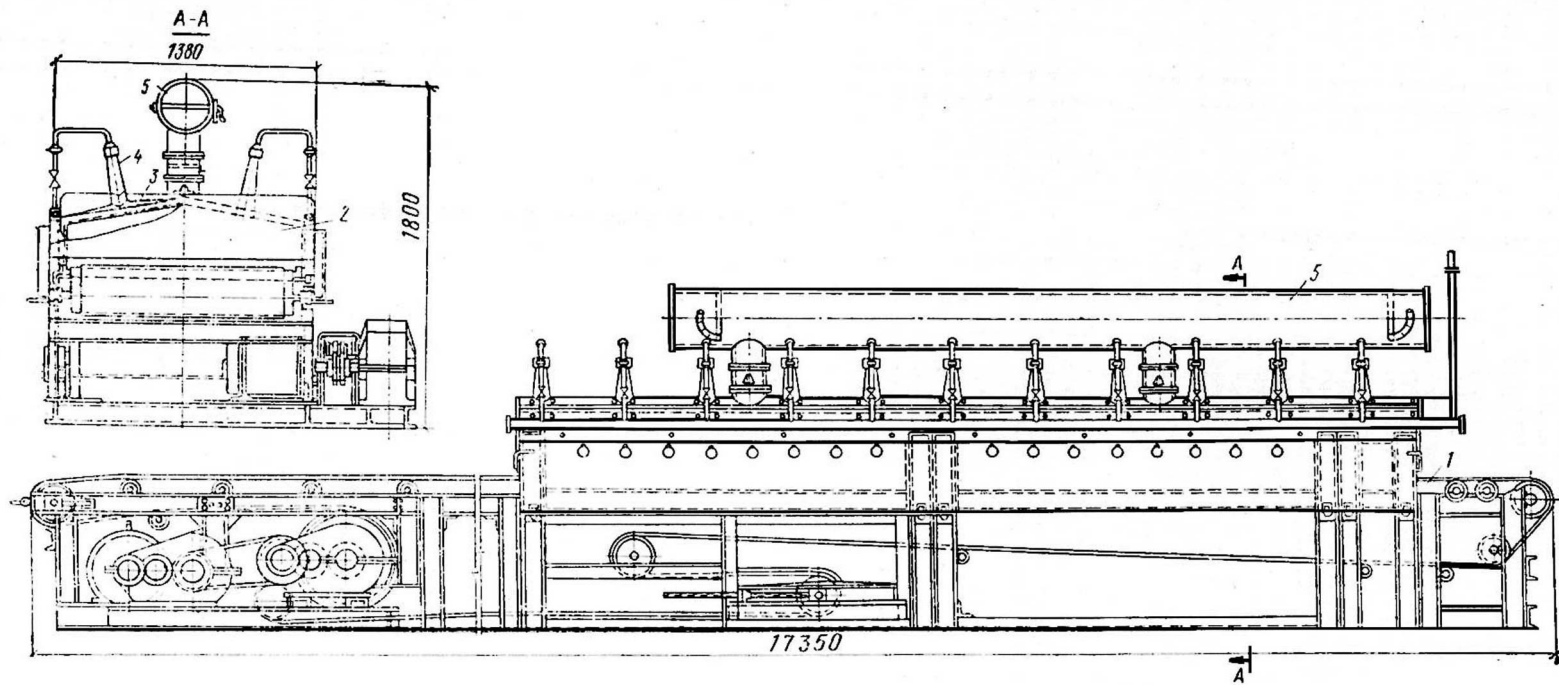


Рис. 1.1. Щілинна стрічково-сітчаста конвеєрна сушарка з панельними пальниками для сушки керамічних плиток  
 1 - сітчасте полотно; 2 - тунель; 3 - панель пальника; 4 - пальник; 5 - колектор.

Відпрацьовані гази віддаляються прокладеним по осі секції вентиляційним колектором із двома витяжними насадками в торцях секцій. Насадки розташовані горизонтально і перпендикулярно колектору. Колектор кожної секції підключений до витяжного вентилятора трубопроводом з регулюючою заслінкою. Для рівномірного відбирання газів у відводах колекторів до першої по ходу насадки встановлена діафрагма. Кожна секція підключена окремим трубопроводом і заслінкою до вентилятора Ц4-70 № 5 ( $n=1430$  об./хв.,  $Q=6000$  м<sup>3</sup>/г,  $H=75$  Па).

Продуктивність сушарки 500 тис. м<sup>2</sup> плиток на рік або 79,5 м<sup>2</sup>/г. Тривалість сушіння 9 хв. Температура в сушарці зростає від 200 до 300°С. Питома витрата теплоти 5030 кДж на 1 кг випаруваної вологи [25].

Технічні характеристики сушарок НДІбудкераміки (Москва), Діпробудматеріалів, Інституту газу НАН України та Харківського плиткового заводу наведені в таблицях 1.4, 1.5, а деякі експлуатаційні характеристики сушильних та сушильно-глазуровочних конвеєрів - в таблиці 1.6 [10].

Таблиця 1.6.

Технічна характеристика конвеєрних сушарок конструкції НДІбудкераміки (Москва)

Характеристики	Лицьовальні плитки			Плитки для підлоги			Фасадні плитки		
	150x150x5 мм	150x150x5 мм	150x150x5 мм	100x100x8 мм	100x100x8 мм	100x100x10 мм	48x48x4 мм	120x65x7 мм	48x48x4 мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Продуктивність на рік, тис. м <sup>2</sup>	500	250	500	500	200	400	350	200	100
Вологість плиток, % початкова	9	8	8	8	8	8	8	9	7
кінцева	1	0	0	1	0	0	0	0	0

Продовження таблиці 1.6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тип конвеєра	цепний		роли-ковий	цепний		роликівий	цепний/сітчастий	роликівий	сітчастий/цепний
Число плиток по ширині сушарки	4	4	6	8	6	8	24	12	12
Число сушильних секцій	4	3	3	8	4	4	2	4	2
Число розривів між секціями	3	2	2	7	3	3	1	1	1
Довжина сушильної частини конвеєра, м	20,6	11	15	69,6	31	40,5	3,1/3,8	27	8/7,6
Довжина дільниці охолодження, м	7,8	-	-	2,8	-	-	-	-	-
Джерело теплопостачання	Газ			Газ	Газ	Електроенергія	Газ/електрон	Газ	Газ/електрон.
Тип пального	Інжекційний мікрофакельний	Інжекційний Ø15/0,9	Інжекційний Ø21/1,3	Інжекційний мікрофакельний.	Інжекційний Ø15/0,9	Ел. нагрівачі ЕТ-250, N =	Інжекційний мікрофакел ЕТ-300, 1.6	Інжекційний Ø15/0,9	Ел. нагрівачі ЕТ-160/
Число пальників	20	12	22	45	32	288	10/70	32	42/48
Кількість випареної вологи, кг/г	61	35	70	130	61	123	37	43	12
Питомі витрати теплоти на 1 кг вологи, кДж/кг	7920	8550	6050	8380	8550	6920	7550/7450	8140	7450/7550
Температура сушіння, °С	250-300	210	210	280	240	250	300	300	300

Таблиця 1.7.

Технічна характеристика конвеєрних сушарок Діпробудматеріалів,  
Інституту газу НАН України та Харківського плиткового заводу

Характеристика	Сушарки Діпробудматеріалів			Сушарки Інституту газу НАН України та Харківського плиткового заводу	
	1	2	3	4	5
Розміри висушуваних плиток, мм	100x x100x8	150x 150x13	150x 150x12	150x150x5	100x100x 8
Продуктивність (з урахуванням браку), м <sup>2</sup> /рік	260000	130000	150000	400000	550000
Вологість плиток, %					
початкова	8	8	8-9	8,5	8,9
кінцева	1-1,5	1-1,5	1-1,5	0,6	0,8
Час сушіння без обліку часу на охолодження, хв.	20	33	39	6,5	16
Тип конвеєра	Сітчастий				
Число плиток по ширині сушарки	6	4	4	6	8
Довжина сушильної частини, м	23,3	-	28,8	11,3	48,4
Довжина дільниці охолодження, м	3,6	-	3,6	5	12,2
Ширина конвеєра, м	0,8	0,8	0,8	1,1	1,1
Джерело теплопостачання	Природний газ, пальники ГП-1		Ел.нагрівачі НВСЖ 1,2/2,6	Природний газ, пальники з випромінюючою насадкою	
Кількість пальників, нагрівачів	39	39	135	40	108
Кількість випареної води, кг/г	55	41	49,4	49	155

Питомі витрати теплоти на 1 кг вологи, кДж/кг	11650	12150	10900	11900	12500
Темп. сушіння, °С	300	300	300	280-100	280-100
Число секцій в сушарці	9	9	9	5	20
Довжина секції, м	2,8	2,8	2,8	2,25	2,25
Число розривів	Нема		1	Нема	1
Довжина розривів, м	0	0	3,6	0	3,4
Відбір відпрацьованого теплоносія	На початку 6-ї секції		В кінці 3-ї секції, на початку 8-ї секції	Посередині кожної секції	

Таблиця 1.8.

Експлуатаційні характеристики конвеєрних сушарок

Характеристика	Сушарки НДІбудкераміки (Москва)			Сушарки Інституту газу НАН України та Харківського плиткового заводу	
	СГК	СГК	СК	СК	СК
1	2	3	4	5	6
Розміри висушуваних плиток, мм	150x150x5	150x150x5	150x150x5	150x150x 5	100x100x10
Вологість плиток, % при завантаженні в сушарку після 1- частини сушарки	8,5	4,2	7,1	8,5	8,9
при завантаженні в 2-у частину	4	1,4	-	-	-
при вивантаженні із сушарки	4,95	5,9	-	-	-
після охолодження	2,1	1	1,3	0,6	1,3
	2	0,45	0,85	0,6	0,8
Температура плиток, °С перед сушаркою	-	30	32	-	20
після 1-ї частини сушарки	-	74	-	-	110
перед завантаженням в 2 частину	-	48	-	-	-
при вивантаженні з сушарки	-	76	101	-	-
після охолодження	-	48	46	-	-

Продовження таблиці 1.8.

Температура, °С в 1-й частині сушарки	200- 240-	230- 215-	285- 215-	280-190-110	280-220- 200
в 2-й частині сушарки	200 220- 260- 200	270 215- 205- 190	190 - -	-	220-180- 100
Час сушіння, хв. Загальний	6,12	5	5,5	6,5	15,97
в 1-й частині сушарки	3,38	2,5	-	-	-
в 2-й частині сушарки	2,74	2,5	-	-	-
Час охолодження, хв.	0,92	1,12	2,33	2,87	4,33
Питомі витрати теплоти на 1 кг вологи, кДж/кг	10500	-	-	11900	12150

Аналіз наведених в таблицях 1.6 - 1.8 даних показує, що щільні стрічково-сітчасті сушарки мають підвищені питомі витрати теплоти на випаровування 1 кг вологи, які становлять 10500 - 12150 кДж/кг. Скорочення питомих витрат теплоти є насущною задачею.

На лінії, розробленої НДІбудкераміки у творчій співдружності з італійською фірмою «Сакмі», випускаються високоякісні глазуровані кольорові плитки без малюнка і плитки з багатобарвним малюнком, нанесеним методом серіографії. Майже всі операції по виробництву плиток на лінії автоматизовані. Лінія оснащена двома (один резервний) високопродуктивними гідравлічними пресами [7].

Процес виробництва плиток на поточно-конвеєрній лінії полягає в наступному. Гідравлічний прес «Сакмі» РН-550 одночасно пресує вісім плиток. Відпресовані плитки системою конвеєрів направляються у вертикальну сушарку. Завантаження і вивантаження плиток із сушарки здійснюється автоматично.

Максимальна температура сушіння 150°C, тривалість — 30 хв. Залишкова вологість плиток після сушіння не перевищує 0,5%.

Потім плитки конвеєром подаються на перший випал. На шляху проходження плиток розташовані чотири нагромаджувачі, що служать для

створення запасу плиток на випадок зупинки преса (очищення форм чи дрібний ремонт). Запас плиток у нагромаджувачі дозволяє безперервно працювати протягом 30 хв. З нагромаджувача або безпосередньо із сушарки плитки автоматом завантаження подаються на перший випал. Перед входом у піч першого випалу плитки вишикуються в один ряд і пневматичним штовхальником подаються (по 6 шт.) на роликовий конвеєр печі. Рівномірність завантаження печі контролюється системою фотоелементів.

Перший випал здійснюється в двох'ярусній газовій печі з роликовим конвеєром. Максимальна температура випалу 1000 — 1020 °С, тривалість — 20 хв.

Печі для першого і другого випалу оснащені на виході спеціальними механізмами, що забезпечують рівномірне вивантаження плиток з печі і перебудову їх із шести рядів в один. Після першого випалу плитки надходять на конвеєр глазурування і декорування, призначений для механічного сортування плиток, їхнього зволоження, глазурування, зачищення граней і декорування методом серіографії. Конвеєр являє собою витягнуту петлю загальною довжиною 124 м.

Плитки, що надходять на конвеєр для глазурування та декорування в один ряд, проходять під спеціальними притискними роликами, розташованими над поверхнею плиток, і сортуються. Плитки, що мають занижену межу міцності на вигин, тріщини або деформацію, під впливом притискного ролика ламаються.

Браковані плитки відправляються на переробку. Придатні плитки надходять на зволоження і глазурування. Особливість глазурування полягає в тому, що процес здійснюється методом поливу з пристроєм «дзвін» (діаметр дзвону 60 см). Глазурування може бути одно - чи дворазовим.

Використання методу поливу забезпечує найбільш якісне глазурове покриття, а пристрій «дзвін» дає можливість застосовувати глазур підвищеної щільності. При цьому глазур не попадає на тильну сторону плитки. Це дозволяє не тільки уникнути операції зачищення тильної сторони плиток перед

другим випалом, але і виключає можливість попадання глазури на ролики печі другого випалу, що продовжує термін їхньої служби.

Конструкція конвеєра для глазурування забезпечує випуск плитки з різним декором: однотонні кольорові, з підглазурним і надглазурним багатобарвним малюнком, мармуроподібні, а також плитки з іншими декоративними ефектами.

Після глазурування плитки проходять через механізми зачищення торців, що представляють собою вертикально розташовані ремні і систему аспірації, а потім надходять у камеру обдування.

Нанесення малюнка на плитки здійснюється методом серіографії на автоматичному верстаті для декорування високої продуктивності. На конвеєрі встановлено три верстати для декорування, що забезпечують нанесення багатобарвного малюнка. Перед кожним верстатом для декорування розташовані нагромаджувачі, розраховані на 100 плиток. При зупинці верстата для очищення сітки-трафарету плитки надходять з нагромаджувачів. По закінченні нанесення малюнка плитки подаються в двох'ярусну піч другого випалу, оснащену роликівим конвеєром. Потік плиток розділяється рівномірно по ярусах печі. Перед автоматами завантаження плиток у піч другого випалу також установлені нагромаджувачі, аналогічні автоматів завантаження їх у піч першого випалу. Максимальна температура другого випалу 900—920°C, тривалість — 30 хв.

Обпалені плитки після виходу з печі перебудовуються в один потік і направляються по конвеєру на сортування. Перед ділянкою сортування встановлений нагромаджувач на випадок короткочасних зупинок конвеєра. Система нагромаджувачів, розташованих на всіх технологічних операціях лінії, дозволяє здійснювати безперебійну роботу печей і всієї лінії. Така лінія продуктивністю 55 - 60 тис. м<sup>2</sup> плитки працює на Харківському керамічному заводі [7].

Велику гаму сушильних установок для керамічних плиток випускає Італійська фірма "КЕМАС" [26].

Сушарка моделі CUT ROLLER DRYER 5/650/800/35/27 призначена для сушіння порізаних керамічних плиток (рис. 1.2). Вона оснащена чотирма пальниками продуктивністю 250000 ккал/г кожний, двома трубопроводами діаметром 200 мм для свіжого теплоносія й одним центральним виходом діаметром 250 мм для відпрацьованого теплоносія. Можлива установка дублюючої системи на вході в сушарку.

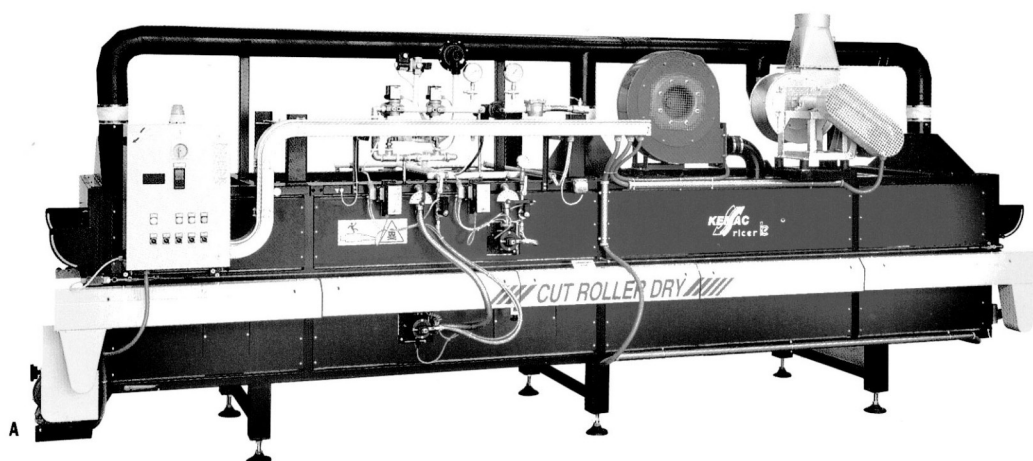


Рис. 1.2. Роликова сушарка CUT ROLLER DRYER 5/650/800/35/27 фірми "КЕМАС" для сушіння порізаних плиток.

Технічна характеристика сушарки CUT ROLLER DRYER 5/650/800/35/27:

Продуктивність, м <sup>2</sup> /г	38
Температура сушіння, °С	650
Установлена потужність, кВт	4
Крок роликів, мм	50-35
Діаметр роликів, мм	27
Час сушіння, хв.	5
Маса, кг	2500
Габаритні розміри, мм	
довжина	5000

ширина	1800
висота	1900

Для сушіння глазурованої плитки розроблена роликів сушарка ROLLER WARM (рис. 1.3). Це модульна роликів "передпіч", що обладнана роликів ролюгангом для транспортування глазурованих плиток через сушильний канал і системою трубопроводів для свіжого і відпрацьованого теплоносія. Сушіння проводиться при температурі 500°C. Довжина сушарки 2100 мм [26].

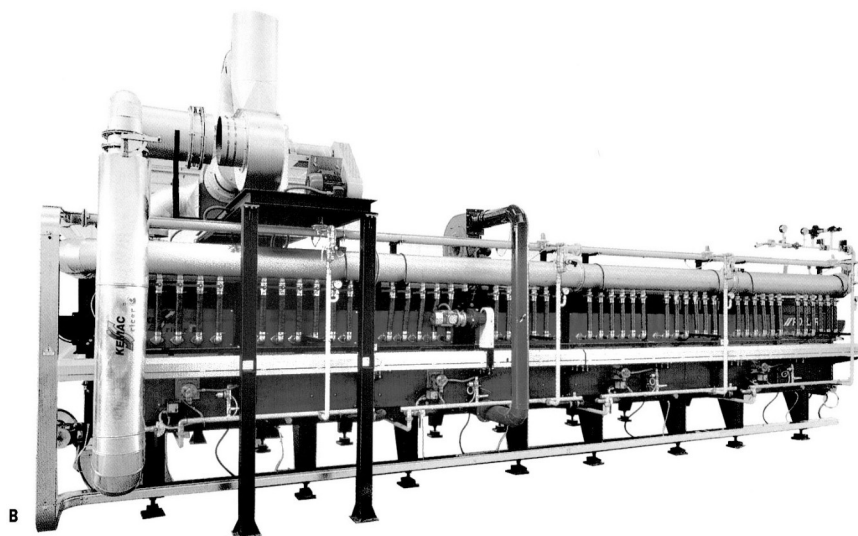


Рис.1.3. Роликів сушарка ROLLER WARM для сушіння глазурованої плитки.

Сушарка ЕК/О-DRYER фірми "КЕМАС"(рис. 1.4) призначена для сушіння глазурованих плиток с нанесеними на глазур муфельними фарбами. Сушіння проводиться гарячим повітрям, що подається прямо на матеріал через пальники, які регулюються двома терморегуляторами. Пари, що утворюються в результаті сушіння, разом з відпрацьованим теплоносієм видаляються із сушарки за допомогою викидного вентилятора, розташованого на виході з установки. Максимальна температура сушіння 300°C. Сушарка складається з модулів довжиною 2100 мм кожний.

Модульна тунельна сушарка фірми "КЕМАС" (рис. 1.5) виконана з окремих металевих модулів з автономною подачею теплоносія. Довжина кожного модуля 2 м. Система подачі повітря виконана таким чином, що в двох

рівнобіжних модулях рух повітря протилежно спрямований. Сушарка оснащена гідравлічним механізмом пересування візків уздовж усієї сушарки, зв'язаним з центральним гідравлічним механізмом, а також системою згоряння палива з посиленням вентиляванням по замкнутому циклі і насосною системою для активування пальників [26].



Рис. 1.4. Сушарка ЕК/О-DRYER фірми "КЕМАС" для сушіння глазурованої плитки з нанесеними на глазур муфельними фарбами.

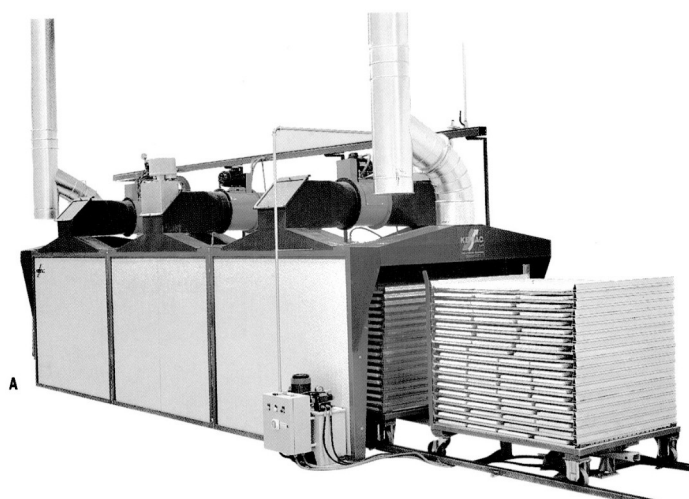


Рис. 1.5. Модульна тунельна сушарка фірми "КЕМАС"

Технічна характеристика модульної сушарки фірми "КЕМАС"

Максимальна теплопродуктивність кожного модуля, ккал/г 30000

Установлена потужність, кВт	1
Габаритні розміри, мм:	
довжина	2000
ширина	1700
висота	2000

Сушарка швидкої дії моделі WARM BIS (рис. 1.6) призначена для сушіння глазурованих плиток з нанесеними на поверхню глазури муфельними фарбами. Вона випаровує поверхневу вологу й оснащена ручним керуванням для регулювання температури (або автоматичною системою керування типу ВКЛ/ВИКЛ) [26].

Технічна характеристика сушарки моделі WARM BIS:

Максимальна теплопродуктивність, ккал/г	50000
Установлена потужність, кВт	2
Максимальна температура, °С	300
Довжина, мм:	2500

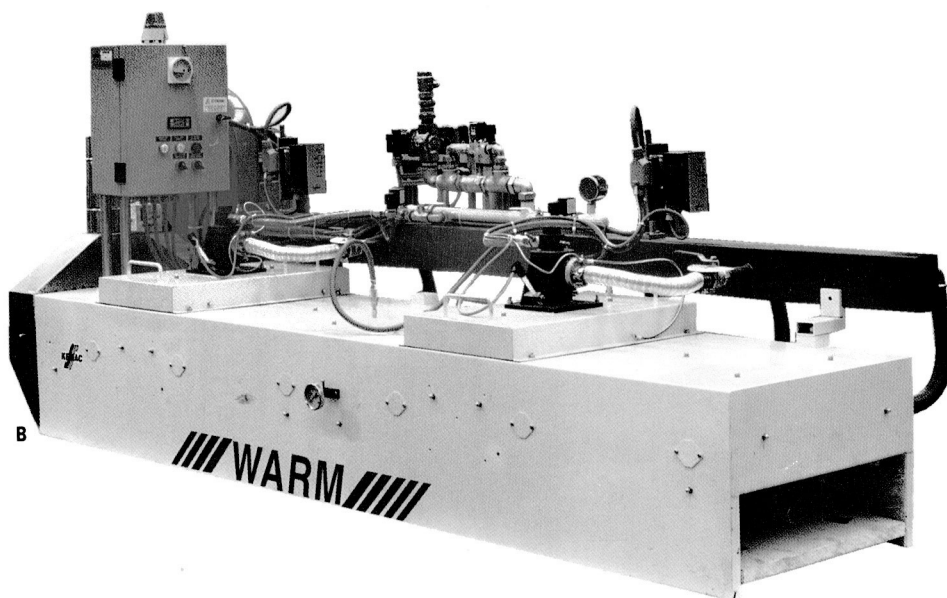


Рис. 1.6. Сушарка швидкої дії моделі WARM BIS

Для першого і другого випалу керамічних плиток найчастіше використовують конвеєрні випалювальні печі прямого нагріву чи муфельні з

роликів або сітчастим конвеєром [7, 10]. Якщо в тунельній випалювальній печі в зоні високої температури плитка знаходиться 5 - 6 годин, то в роликовій печі тривалість випалу 5 - 10 хв. Товщина зони взаємодії глазури з керамічною основою при тривалому випалу плиток дорівнює 10 - 15 мкм, а при швидкісному випалу зона взаємодії глазури і кераміки дорівнює 0,1 - 0,3 мкм [28].

Випал плиток в роликових печах забезпечує тільки припикання глазури до керамічної основи, що, однак, не слід розглядати як недостатність в порівнянні з сполученням глазурного покриття і керамічної основи при тривалому температурному впливі в тунельних печах. Добре відомо, що необхідно мати напружену систему глазур-кераміка, а висока результативність такої системи не припускає наявності інтенсивного розвитку проміжних утворень, спроможних поглинути значну частину створюваних напружень [28].

Для третього випалу застосовують щілинні печі з сітчастим чи роликів конвеєром [28]. Для впровадження швидкісного випалу глазурованих плиток в щілинних випалювальних печах були розроблені спеціальні легкоплавкі глазури [29, 30, 31, 32, 33, 34].

Особливість конвеєрних випалювальних печей полягає в тому, що використання газового середовища як безконтактний спосіб підтримки гартованих виробів дозволяє поряд з інтенсифікацією теплообмінних процесів створити при термообробці кераміки комбіновану транспортну систему [7].

У зазначених печах футерована вогнетривкою цеглою частина печей розділена на три зони. Перша і третя зони обладнані роликів конвеєрами. У них відбуваються відповідно нагрівання виробів до 980—1000°C і охолодження від 1180—1200°C до 350—400°C. Друга зона печі - зона газової подушки. Тут здійснюється нагрівання виробів від 980—1000°C до 1180—1200°C і наступна термічна витримка. Переміщення плиток на газовій подушці забезпечується за рахунок проштовхування їх плитками, що рухаються на роликів конвеєрі першої зони. Таким чином, використання комбінованої трубної транспортної системи роликів конвеєр — газова подушка — роликів конвеєр дозволяє

зняти температурні обмеження для конвеєрних печей з металевими роликами в зоні з важкими для них умовами роботи.

Поточно-конвеєрні лінії з використанням для випалу кераміки газової подушки ефективно експлуатуються протягом тривалого часу [7, 35].

**У роликівих печах** конструкції ПКБ НДІбудкераміки (Москва) плитки обла-люють у горизонтальному положенні без лещадок [10]. Піч складається з корпусу і роликового конвеєра, по якому переміщаються вироби. Застосовують ролики наступних сплавів: сталь 20 при температурах до 200°C, ХН18Н10 і Х25Т до 700°C, ОХ23Н18 до 1000°C, ХН78Т при температурах 1000 —1 150°C.

Ролики встановлені в залізграфітових втулках, розташованих у корпусах підшипників. На кожному ролику кріпиться привідна зірочка. Привід роликів — однобічний або двосторонній (через один ролик по обидва боки печі). Корпуса підшипників кріпляться на стійках, установлених із кроком 1,5 м по довжині печі. Корпус печі виконаний з окремих секцій. Кожна з них являє собою каркас, футерований усередині вогнетривом. Між секціями передбачений зазор 20 мм, що виконує роль температурного шва. Довжина однієї секції 2 - 3 м. Щоб уникнути затиску роликів, що може відбутися через осідання чи розширення кладки, кожна секція має свій каркас, не зв'язаний з рамою роликового конвеєра. Це забезпечує незалежне регулювання кладки і роликового конвеєра.

Ролики встановлюють через отвори в стінах печі. Проміжок між цими отворами і роликами ущільнюється спеціальними щитками. В одних конструкціях отвори під ролики свердляться після дворазового розпалювання печі. У цих конструкціях для отворів під ролики по всій довжині печі прокладений шар легковагової цегли ШЛБ-0,4 товщиною 75 мм. Вісь роликів проходить точно посередині цегли (37,5 мм). В інших конструкціях для установки роликів передбачені спеціальні дірчасті блоки, що мають діаметр отворів, які на 10 мм перевищують діаметр роликів.

Піч розділена на зони підігріву, випалу й охолодження. Довжина зон визначається видом випалюваних виробів і заданої температурної кривої випалу.

У зонах підігріву і випалу передбачене верхнє і нижнє розташування пальників, форсунок або електронагрівників. При цьому забезпечуються умови для регулювання перепаду температур між верхнім і нижнім горизонтами печі, що дозволяє виключити деформацію плиток. Зони підігріву, випалу й охолодження відокремлюються один від одного перегородками із шамотної цегли з щілинами для проходу плиток висотою 150 мм. Це полегшує регулювання і підтримку заданого температурного режиму на відповідних ділянках печі.

Піч по всій довжині обладнана вікнами для спостереження за робочим простором і для очищення поду.

Розроблено конструкції роликів печей відкритого полум'я з газовим опаленням, муфельні на газоподібному і рідкому паливі і електричні [10].

**Роликові печі відкритого полум'я** з газовим опаленням обладнані інжекційними пальниками, що встановлені в зонах підігріву і випалу й у зоні охолодження на ділянці температур 600—500°C. У зонах підігрівання і випалювання передбачені нижні (під роликами) і верхні (над роликами) пальники, у зоні охолодження — тільки нижні пальники. У зонах підігріву і випалу пальники встановлені з двох сторін печі в шаховому порядку (у кожній секції печі від 3 до 8).

Отвори виходу газоповітряної суміші в пальникових каменях верхніх пальників виконані по дотичній до поверхні склепіння печі, що виключає прямий вплив продуктів згоряння на плитки і ролики. Відстань між осями верхніх пальників і осями роликів 150 мм. Пальникова цегла нижніх пальників виконана таким чином, що продукти згоряння виходять з камери горіння в канал печі під кутом 10° донизу. Відстань від осей нижніх пальників до осей роликів 300—335 мм. Така відстань у сполученні із системою видачі газоповітряної суміші дозволяє захистити ролики від прямого впливу продуктів горіння і збільшує термін їхньої служби.

Димові гази з печі відбираються на початку першої секції через отвір у склепінні, гаряче повітря з зони охолодження відбирається наприкінці цієї зони (у секції перед пристроєм для обдування) через отвір у склепінні.

Інтенсивне охолодження плиток до  $600^{\circ}\text{C}$  здійснюється подачею холодного повітря через отвори в стінах печі вище рольганга в секції зони охолодження, пов'язаною з зоною випалу. Остаточні плитки проохолоджуються на відкритій ділянці печі струминним обдуванням холодним повітрям зверху і знизу. Відпрацьоване повітря від пристрою для обдування на відкритій ділянці охолодження відбирається осьовим вентилятором, встановленим на даху [10].

**Муфельні роликові печі** обладнані верхніми (висота 261 мм) і нижніми (висота 208 мм) муфельними каналами. Стінки муфельних каналів виконані з карборундових плит склепіння і карборундових плит поду товщиною 25 мм. Карборундові плити склепіння мають спеціальні замки і скоси для складання з них склепінної стінки. Ці плити спираються на фасонні п'яти склепіння, що мають спеціальні замки. Карборундові плити поду мають тільки замки для забезпечення герметичності. Плити поду спираються на карборундові опорні стовпчики і своїми краями ідуть у спеціальні пази в стінках печі. У зоні охолодження верхній муфельний канал відсутній, а нижній установлений тільки на ділянці температур  $600 - 500^{\circ}\text{C}$ .

На стиках секцій верхні і нижні муфельні стінки мають розрив шириною 91 мм, що перекритий зверху верхніми і нижніми карборундовими стиковими плитами шириною 190 мм. Стикові плити мають поперечні замки для стикування між собою і з стиковими п'ятковими каменями. У зонах підігріву і випалу передбачене змінне склепіння, що одночасно є перекриттям верхнього муфельного каналу. Під печі одночасно є подом нижнього муфельного каналу.

Верхні і нижні муфельні канали опалюються газовими інжекційними пальниками або форсунками при застосуванні рідкого палива. Пальники або форсунки розташовані в зонах підігріву і випалу й у зоні охолодження на ділянці температур  $600 - 500^{\circ}\text{C}$  в муфельному каналі.

Димові гази з печі відбираються через отвір у склепіння верхнього муфельного каналу і знизу через отвір у поду нижнього муфельного каналу. Для

регулювання температурного режиму на границі зон підігріву і випалу передбачена також подача повітря в муфельний і робочий канали.

Інтенсивне охолодження плиток до температури 600°C здійснюється, як і в роликівих печах відкритого полум'я, подачею холодного повітря через отвори в стінах печі вище рольганга. Гаряче повітря відбирається через склепіння у торця печі для вивантаження. Остаточо плитки проохолоджуються на відкритій ділянці струминним обдуванням холодним повітрям зверху і знизу [10].

**Електричні роликові печі** обладнані склепіннями і подовими електронагрівниками типу «зигзаг», виконаними з дроту діаметром 8 мм сплаву ЭИ-595 (ОХ23Ю5А). Склепінні нагрівачі підвішують на укріпленні на внутрішній частині знімного склепіння гаки з дроту того ж діаметра і сплаву. Склепіння кожної секції знімається за допомогою пересувної електричної талі, розташованої над піччю.

Подові нагрівачі розташовані на фасонній цеглі з високоглиноземистого шамоту і щоб уникнути влучення на них плиток захищені в зоні підігріву металевими аркушами зі сталі Х23Н18 і в зоні випалу муфелями з карборундових плит товщиною 25 мм. Кожен електронагрівник поду може бути замінений. Для цього в стінах печі передбачені спеціальні отвори, розташовані в шаховому порядку напроти кожної окремої секції подових електронагрівників.

Склепінні і подові електронагрівачі встановлені по всій довжині зон підігріву і випалу. Електроенергію на нагрівачі подають відповідно до температурної кривої випалу. У зоні охолодження на ділянці температур 600 - 500°C установлені тільки подові нагрівачі.

Гази, що виділяються при випалі виробів, відбираються через отвір у склепінні першої секції печі витяжною трубою. На ділянці інтенсивного охолодження (до 600°C) передбачена подача холодного повітря в канал печі через ряд отворів у кладці, розташованих тангенціально до внутрішньої поверхні склепіння. Гаряче повітря з зони охолодження відбирається наприкінці цієї зони через отвори в склепінні. Остаточо плитки проохолоджуються на відкритій ділянці печі струминним обдуванням.

Оскільки для роликів печей не потрібні вагонетки і вогнетривкий припас, при випалі керамічних плиток заощаджується 35 - 45% палива (за умови однакового виходу придатної продукції). Через значно більш високий вихід придатної продукції в роликів печах у порівнянні з тунельними фактична економія палива стосовно придатної продукції в ряді випадків перевищує 50% [10].

**Піч із сітчастим конвеєром** конструкції ПКБ НДІбудкераміки складається з корпусу і сітчастого конвеєра. Корпус печі виконаний з окремих секцій, що представляють собою каркас, футерований усередині вогнетривом. Для футерівки печі використовують такі ж вогнетривкі і теплоізоляційні матеріали, як і в роликів печах. У зоні випалу товщина стін печі 450 мм, склепіння — 630 мм, поду — 470 мм.

Плитки в каналі печі переміщуються по сітчастому конвеєрі, що пересувається по настилі з жароміцних штаб (X25H20C2) або по приводних опорних роликах. В останньому випадку при переміщенні сітчастий конвеєр і ролики мають самостійні приводи.

Швидкість руху сітки й окружна швидкість роликів синхронізовані, що сприяє поліпшенню умов служби сітки.

Печі із сітчастим конвеєром — муфельні або електричні, склепіння знімне. Печі відкритого полум'я не будують, тому що при прямому обігріві можливе значне зменшення терміну служби сітчастого конвеєра. Максимальна температура випалу в таких печах 1000°C.

Електричні печі обладнані в зонах підігріву і випалу склепінними і подовими дрововими нагрівачами типу "зигзаг". Діаметр дроту нагрівачів 8 мм, матеріал — сплав ЭИ-595 (OX23Ю5A).

Муфельні печі обладнані в зонах підігріву і випалу верхнім і нижньою муфельними каналами, що опалюються газовими інжекційними пальниками, розташованими уздовж причілок печі. Висота нижнього муфельного каналу 201 мм, верхнього — 309 мм.

В обох типах печей вироби до 600°C інтенсивно охолоджуються повітряними рекуператорами, установленими над виробами і під сіткою. Остаточний виріб охолоджується струменями холодного повітря з повітророзподільника, установленого під сіткою. Відпрацьоване повітря відбирається через рекуператор, що примикає до ділянки остаточного охолодження.

Розроблені також газоелектричні печі, обладнані склепінними електронагрівачами і нижнім муфельним каналом з газовими інжекційними пальниками [10].

Після другого випалу і нанесення муфельних фарб на глазуровану поверхню плитки і сушіння фарб необхідно закріпити фарбу низькотемпературним випалом на поверхні плитки.

Закріплення декору на поверхні виробів забезпечується випалом, що має свої особливості. Вироби, декоровані підглазурними фарбами, випалюють по режиму политого випалу даного виду виробу (порцеляна, фаянс, майоліка, керамічна плитка).

Вироби з надглазурним декором випалюють при різних температурах в окисному газовому середовищі, °C:

Фарби червоні селенокадмієві.....	750
Фарби сині, коричневі, чорні, сірі, зелені .....	815 - 820
Фарби пурпурові .....	830
Препарат рідкого золота:	
10%-ний. ....	750 - 810
12%-ний. ....	750 - 830
Препарат рідкого срібла.....	770 - 800
Порошкове золото.....	830
Порошкове срібло.....	800 - 830
Люстри .....	540 - 810

Якщо для надглазурного живопису використовують фарби з різною температурою випалу, то спочатку проводять розпис фарбами, гартованими при

високій температурі (830°C), потім фарбами, що мають більш низьку температуру випалу. Отже, при виконанні багатоколірного живопису і при використанні препаратів золота і срібла виробу можна піддавати випалу кілька разів [29].

При випалі надглазурного живопису в інтервалі від 120 - 150 °С до 400 - 450°C відбувається вигорання органічного зв'язуючого (скипидар, декстрин, олія й ін.). При температурі 600°C і вище відбувається розм'якшення глазури і розплавлювання флюсів, що входять до складу надглазурних фарб. Це сприяє міцному з'єднанню фарб із глазурю. Випал надглазурного живопису проводять в окисному газовому середовищі, щоб уникнути відновлення барвників. При випалі необхідно витримувати графік швидкості підйому температури й охолодження. При швидкому підйомі температури можливе спучування фарби вигоряючими органічними речовинами, що приводить до такого дефекту, як збірка декору. При кінцевій температурі випалу необхідна невелика витримка для більш якісного розплавлювання флюсу, інакше не досягається висока соковитість і яскравість фарб. Охолодження повинне проходити рівномірно з деяким уповільненням у температурному інтервалі модифікаційного перетворення кварцу (600 - 550°C).

Закріплення надглазурного декору на виробі звичайно здійснюється в печах безупинної дії, рідше — у печах періодичної дії. З печей безупинної дії використовують конвеєрні печі з малим перетином грубних каналів і з невеликими навантаженнями на конвеєри. Широко поширені щілинні печі із сітчастим рухливим подом. Для транспортерної стрічки використаний жаростійкий дрот зі сталі марки Х18Н9Т. Муфельні печі працюють на рідкому паливі, печі прямого нагрівання - на газі. Завантаження і вивантаження виробів здійснюється на відкритій частині конвеєрної стрічки. При одноярусному завантаженні конвеєра виробами досягається більш рівномірна, ніж у печах з великим перетином, температура випалу. Завдяки цій перевазі в конвеєрних печах з циклу випалу виключається час, необхідний для вирівнювання

температури по перетині каналу, і скорочується тривалість випалу, особливо при відкритому випалі дрібних і тонкостінних виробів.

#### **1.4. Аналіз стану виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток і задачі дослідження**

Із приведеного літературного огляду видно, що найчастіше в керамічній промисловості для сушіння і випалу керамічної плитки застосовуються щільні конвеєрні конвективні - радіаційні сушарки з сітчастими або роликowymi транспортерами і печі для випалу прямої дії або муфельні з такими ж транспортерами. Ці сушарки і печі досить громіздкі, енергоємні, і не завжди можуть використовуватися для сушіння декору і третього випалу, хоча і мають переваги перед тунельними сушарками і камерними печами для випалу періодичної дії.

Аналіз наведених даних показує, що щільні сушарки мають підвищені питомі витрати теплоти на випаровування вологи 10500 - 12150 кДж/кг (табл. 1.4 - 1.6), а печі для випалу прямого нагрівання мають переваги перед муфельними печами завдяки меншим витратам палива на 35 – 45 % і більшому на 6-8 % к.к.д.

Таким чином, нагальними задачами, вирішенню яких і присвячена дана робота, є:

- визначення теплофізичних характеристик надглазурних керамічних фарб;
- розробка експериментального стенду для дослідження процесів тепломасообміну при сушінні надглазурних керамічних (муфельних) фарб;
- вибір вітчизняного розчинника (в'язучого) для люмінесцентних фарб;
- розробка енергозберігаючих режимів сушіння;
- впровадження енергозберігаючої технології виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток.

Результати роботи опубліковані в [37].

**РОЗДІЛ 2.**  
**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СТЕНДИ ТА МЕТОДИКИ**  
**ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ**

**2.1. Експериментальні стенди для дослідження процесів сушіння надглазурних керамічних фарб**

Процес сушіння різноманітних матеріалів, в тому числі і надглазурних фарб, це достатньо складний тепло- і масообмінний процес, який потребує досконального експериментального вивчення з метою визначення його основних закономірностей. Для численного вирішення системи диференціальних рівнянь, запропонованих А.В. Ликовим для опису процесів тепломасообміну при сушінні, знаходження коефіцієнтів тепло- і масопереносу, необхідно мати експериментальні дані по кінетиці сушіння матеріалів.

Дослідження процесу конвективного сушіння надглазурних керамічних фарб проводилося на експериментальному стенді, принципова схема якого зображена на рис. 2.1.

Експериментальний стенд складається із системи ізольованих повітропроводів з пристроями для нагрівання та циркуляції теплоносія, сушильних камер, вимірювальних схем та приладів для контролю параметрів процесу та вимірювання величин, які характеризують процес сушіння дослідного матеріалу.

Сушильна камера (1) являє собою прямокутний короб із листового заліза з люком для введення пластини з фарбою в сушильну камеру. Камера має бокові прозорі люки, через які можна спостерігати за станом матеріалу в процесі сушіння.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розроб.</i>		<i>Савченко О.Л.</i>			<i>Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Акрушів</i>
<i>Перевір.</i>							42	90
<i>Керівник</i>		<i>Недбайло О.М.</i>						46
<i>Н. Контр.</i>						<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
<i>Затверд.</i>		<i>Петренко В.П.</i>						

Конструкція стенду дозволяє проводити дослідження процесу сушіння традиційним ваговим способом, для чого стенд обладнаний вагами AD-500, або за допомогою тепломасетричного пристрою, який вводиться в сушильну камеру через люк. Камера має штуцера для виходу термоелектричних перетворювачів та штанги терезів.

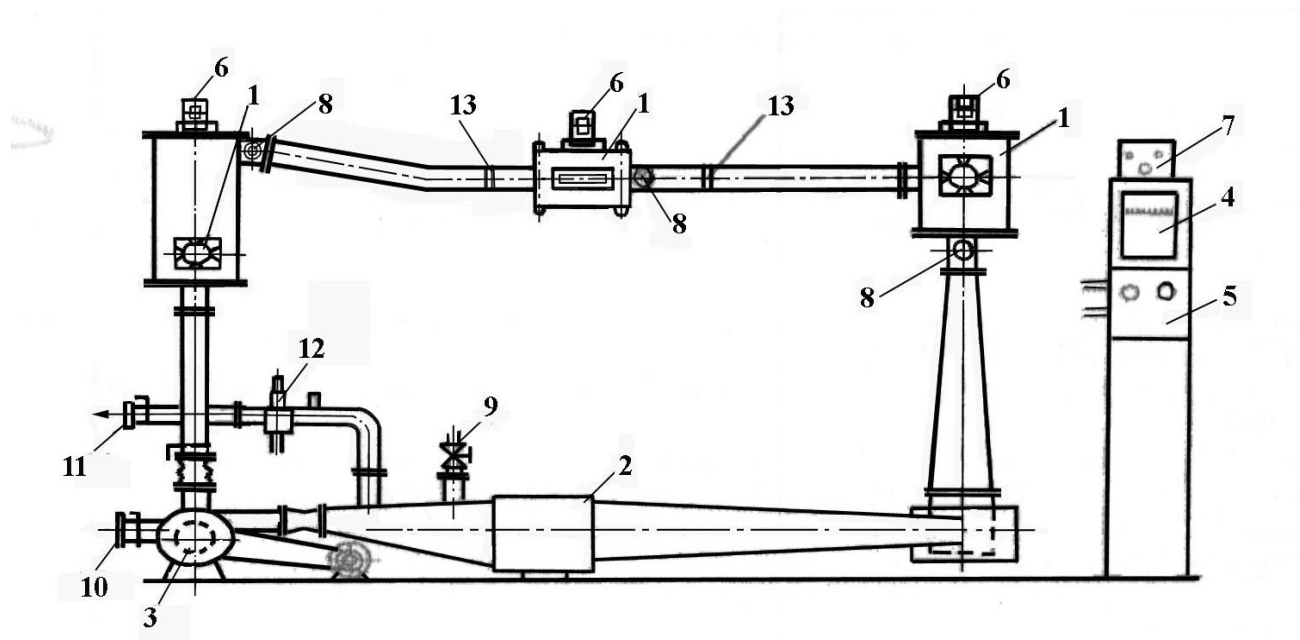


Рис. 2.1. Схема експериментального стенду:

1 – сушильні камери; 2 – калорифер; 3 – вентилятор; 4 – потенціометр; 5 – щит керування; 6 - 7 – автоматична система регулювання температури; 8 – термометри опору; 9, 10, 11 – патрубки з шиберами; 12 – психрометр; 13 – спеціальні решітки; 14 – ваги.

Дільниця теплової підготовки повітря (2) виконана у вигляді прямокутного короба, в якому розміщений трьохсекційний електронагрівач потужністю 45 кВт, який дозволяє підтримувати та регулювати температуру повітря в широких діапазонах. Для точної підтримки заданої температури одна секція калорифера підключена до автоматичної системи регулювання температури ЕРТ-4 (7) з точністю спрацювання сигнальних контактів  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  та термометрів опору ТСМ-50 (8).

Рух повітря відбувається за допомогою відцентрового вентилятора (3) середнього тиску по системі повітропроводів. Зміна в широкому діапазоні швидкості руху теплоносія та його температури досягається регулюванням роботи вентилятора, співвідношення між відпрацьованим та свіжим повітрям і регулюється за допомогою шиберів на патрубках (9, 10, 11).

Температура повітря в сушильній камері реєструвалась за допомогою двох хромель-копелевих термоелектричних перетворювачів (ДСТУ 2837-94) діаметром 0,2 мм, розташованих перед пластиною і після неї. Аналоговий сигнал з термоелектричних перетворювачів за допомогою аналогового цифрового перетворювача (АЦП) і за допомогою інтерфейсу передавався в комп'ютер. Тарування термоелектричних перетворювачів проводилось в киплячій воді. Основна похибка показників запису температур не перевищує  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Вологовміст повітря визначався за психрометром (12).

Швидкість повітря в сушильних камерах вимірювалась за допомогою чашкового анемометра МС-13.

Після установа на стенді досліджуваного режиму в сушильну камеру клали зразок дослідної пластини з нанесеною на її поверхню фарбою на штангу ваг, які безперервно реєстрували зменшення маси зразка в процесі сушіння.

Як відомо, керамічна плитка має дуже велику здатність адсорбувати водяні пари з повітря, тому при сушінні шару фарби випаровується не тільки розчинник з неї, а і водяні пари з керамічної плитки, які вона поглинула з повітря. Тому для побудови дійсної кривої сушіння надглазурних керамічних фарб використовувалась як модельне тіло скляна пластина розмірами 240x60x4 мм. Перед дослідом скляна пластина висушувалась в сушильній шафі при температурі  $100^{\circ}\text{C}$  до досягнення нею сталої незмінної маси. Охолодження висушеної скляної пластини проводилося в ексікаторі з силікагелем для запобігання сорбції нею вологи з повітря. Висушену охолоджену скляну пластину клали в сушильну камеру і зважували її без фарби. Потім на висушену охолоджену пластину через трафарет наносилася надглазурна муфельна фарба

певного кольору. Пофарбована скляна пластина розміщала в сушильній камері на штанзі терезів, які реєстрували масу зразка в процесі сушіння. Коли ваги переставали реагувати на змінення маси фарби, і маса зразка ставала незмінною, скляна пластина виймалася з сушильної камери, висушена фарба знімалася з поверхні пластини в бюксу, а бюкса з фарбою зважувалась на аналітичних вагах ВЛР-200. Бюкса з фарбою розміщала в сушильній шафі і висушувалась до абсолютно сухої маси при температурі 100°C.

По абсолютно сухій масі зразка визначали поточну вологість матеріалу по формулі

$$W = \frac{U + G_k - G_{a.c.}}{G_{a.c.}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

де  $U$  – кількість випареної рідини з матеріалу під час сушіння;

$G_k$  – кінцева маса фарби;

$G_{a.c.}$  – абсолютно суха маса фарби.

По визначеним величинам  $W$  будувались криві сушіння і швидкості сушіння  $W = f(\tau)$  і  $dW/d\tau = f(W)$ .

Слід зазначити, що під терміном “вологість” розуміють кількість розчинника в %, який випаровується з фарби під час сушіння.

Теплофізичні характеристики надглазурних керамічних фарб і пігментів для їх приготування, такі як теплопровідність і питома теплота випаровування визначались на установках Інституту технічної теплофізики [38, 39].

Питому теплоту випаровування розчину визначали за допомогою тепломасетричного пристрою для визначення вмісту вологи в матеріалі. Для цього нагрівали конструкцію до заданої температури електронагрівачем. На перетворювачі теплового потоку наносили певну кількість розчину, наприклад, 1 г. Певну кількість теплоти подавали на перетворювачі теплового потоку, яку вимірювали. По величині теплового потоку, витраченого на випаровування рідини, вираховували питому теплоту випаровування по формулі

$$r = \frac{\int_0^{\tau_k} q(\tau) d\tau}{\Delta m} \quad (2.2)$$

де  $q(\tau)$  – величина теплового потоку;

$\tau$  – час, витрачений на випаровування рідини;

$\Delta m$  – маса випареної рідини.

Для термічного аналізу зразків надглазурних керамічних фарб під час їх нагрівання, сушіння і випалу застосовувався дериватограф Q-1000 виробництва фірми MOM (Угорщина) [40]. Методика термічного аналізу природних мінералів добре викладена в роботах [41, 42, 43].

Процес випалу надглазурних фарб вивчався з застосуванням щілинної випалювальної печі безперервної дії типу ПЕК - 8.

Якість випалу контролювалася за загальноприйнятою методикою. Візуально визначали стійкість фарби, щоб її не можна було зняти з плитки механічно, глянцеве покриття плитки, її блиск, густину кольору покриття, відсутність бляклості кольору і мікротріщин.

## **2.2. Розробка методики дослідження теплоємності колоїдних капілярно-пористих матеріалів методом ДСК**

Визначення температурної залежності питомої теплоємності є одним з основних видів вимірів, здійснюваних за допомогою диференціальних скануючих калориметрів (ДСК) [45].

Визначення температурної залежності питомої теплоємності звичайно проводиться методом порівняння за методикою, відповідно до якої цикл вимірів складається з запису базової лінії, визначення відхилення ординати  $Y_r$  від базової лінії при розміщенні у вимірювальну комірку стандартної речовини масою  $m_r$  з відомою теплоємністю  $C_r$  і визначення відхилення  $Y_s$  при розміщенні

в ту же комірку досліджуваної речовини масою  $m_s$ , теплоємність якої  $C_s$  потрібно вимірити.

Для обчислення шуканої теплоємності використовується формула

$$C_s(T) = \frac{C_r(T)m_r Y_s(T)}{m_s Y_r(T)}. \quad (2.3)$$

Ця методика дає похибку, що не перевищує 2 - 3 % при визначенні теплоємності сухих матеріалів.

Одним з найбільш важливих вимог у скануючій калориметрії є відповідність температури досліджуваного матеріалу значенню, що задається, і максимальне забезпечення її однорідності. У зразку матеріалу, укладеному в спеціальний контейнер, що знаходиться у вимірювальному блоці калориметра, при програмованому нагріванні або охолодженні (скануванні) виникає температурний градієнт, величина якого залежить від багатьох факторів. При правильно організованому теплообміні теплова рівновага усередині калориметричних комірок устанавлюється практично миттєво. Незбалансований теплообмін між зовнішньою поверхнею калориметричних комірок і навколишнім середовищем приводить до різкої неоднорідності теплового поля, появі градієнта температури усередині зразка, що не зникає іноді навіть в ізотермічному режимі роботи.

Для забезпечення прецизійних вимірів теплоємності речовин і матеріалів, що не вміщують летучого компонента, з похибкою не більш 1% рекомендується враховувати систематичні погрішності, обумовлені градієнтами температур в зразку і еталонній речовині, контактними термічними опорами між зразком, еталонною речовиною і калориметричною коміркою, інерційністю системи реєстрації диференціальної потужності, що характеризується постійною часу [46]

$$\delta = b \left[ \frac{4}{3\pi^2 L^4} \left( \frac{m_s^2 \alpha_s}{\rho_s^2 a_s C_s} - \frac{m_r^2 \alpha_r}{\rho_r^2 a_r C_r} \right) + \left( \frac{\alpha_s \tau}{C_s} - \frac{\alpha_r \tau}{C_r} \right) + \left( \frac{\alpha_s m_s R_s}{2} - \frac{\alpha_r m_r R_r}{2} \right) \right]. \quad (2.4)$$

Досить часто в практиці експериментальних досліджень за допомогою низькотемпературної скануючої калориметрії приходится мати справу з матеріалами, що містять воду. У більшості типів скануючих калориметрів навіть при відносно невеликих швидкостях сканування і штатних режимах роботи не вдається уникнути градієнта температури в зразку.

У зв'язку з цим раніше було досліджено, як наявність градієнта температури в калориметричній комірці позначиться на стані води в досліджуваному матеріалі [47].

Перетік (міграція) рідкої фази, що спостерігається при наявності градієнта температури, може приводити до помилок у визначенні калібрівочного коефіцієнта і температурної шкали при градуванні калориметрів з використання еталону - води. Але найбільш істотний вплив перетік рідкої фази може чинити на стан досліджуваного об'єкта, властивості якого змінюються з утратою частини вологи. Тому головною задачею при розробці методики виміру теплоємності вологовмістних матеріалів у диференціальному скануючому калориметрі було забезпечення максимально можливої однорідності температурного поля усередині контейнера.

Завдяки проведеним дослідженням [47, 48] удалося звести до мінімуму перетік рідкої фази в зразку і виключити конденсацію води на кришці контейнера. Для цього рідкий азот у системі охолодження калориметра замінений охолодженим до 243 К водяним розчином етанолу. Визначено оптимальні розміри зразка, що забезпечують надійний контакт із внутрішньою поверхнею контейнера.

Відповідно до розробленої методики визначення температурної залежності питомої теплоємності вологовмістних матеріалів включає наступні етапи:

- 1) підбір і підготовка до вимірів герметичних контейнерів з рівною масою (0,05 мг);

2) попередній запис залежності  $Y_s(T)$  і визначення оптимальних значень чутливості приладу, швидкості сканування і маси зразка досліджуваного матеріалу;

3) поділ робочого температурного діапазону на інтервали і реєстрація в кінці кожного інтервалу амплітуди відхилення від базової лінії в ході релаксації сигналу до базової лінії після переведу калориметра з режиму сканування в ізотермічний режим (рис. 2.2).

У ході визначення теплоємності виміру підлягають:

- відхилення від базової лінії  $Y$ , коли в обох калориметричних осередках розміщені порожні контейнери рівної маси (рис. 2.2, крива а);

- відхилення  $Y_r$ , коли в робочій калориметричній комірці знаходиться еталонна речовина (корунд) з відомою теплоємністю  $C_r$  і масою  $m_r$ , в комірці свідку - порожній контейнер (рис. 2.2, крива б);

- відхилення  $Y_s$ , коли в робочій калориметричній комірці знаходиться зразок досліджуваного матеріалу масою  $m_s$ , а в комірці свідку - порожній контейнер (рис. 2.2, крива в).

Розрахунок теплоємності виконується по формулі

$$C_s = \frac{(Y_s \pm Y)m_r C_r}{(Y_r \pm Y)m_s} \quad (2.5)$$

При цьому, абсолютні значення відхилень  $Y_r$  і  $Y_s$  складають з  $Y$ , коли відхилення не збігаються по напрямку.

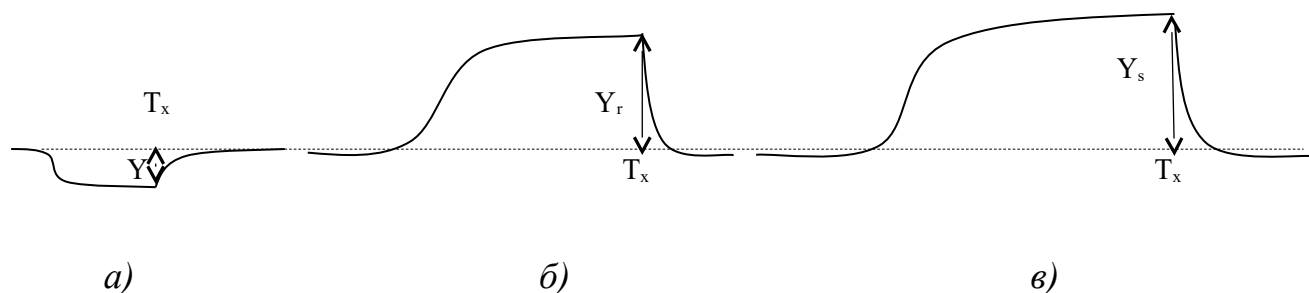


Рис. 2.2. Визначення відхилення ДСК-кривих в момент досягнення заданої температури  $T_x$  при скануванні:

- а) порожнього контейнера;
- б) контейнера зі зразковою мірою теплоємності;
- в) контейнера з досліджуваним матеріалом.

Для підвищення точності вимірів та продуктивності досліджень розроблена комп'ютерна програма збору та обробки інформації. Оцінено точність визначення теплоємності за пропонованою методикою. Для цього був проведений вимір питомої теплоємності однієї зі зразкових мір теплоємності (корунд), що входять у тепловий комплект калориметра. Середня квадратична помилка окремого виміру і відносна похибка склали, відповідно, 0,155 Дж/(кг·К) і 0,67%.

### **2.3. Обладнання для дослідження теплофізичних характеристик порошкоподібних сумішей**

Надглазурні муфельні фарби є собою складними гетерогенними системами: тверді тіла різноманітної структури, у яких можуть знаходитися і газові включення. Такі об'єкти називають сумішами речовин, бо вони розуміються як суміші газоподібних, твердих і рідких тіл та їхніх композицій, а також тверді пористі (зернисті) системи з газовими і рідкими включеннями.

Труднощі експериментального визначення теплофізичних характеристик таких об'єктів обумовлюють обґрунтований вибір моделей структури об'єктів і фізичних уявлень, що лежать в основі обраних методів вимірів. Так, наприклад, у залежності від методу і швидкості нагрівання (охолодження) об'єкта може змінюватися його структура, а для вологих матеріалів велике значення може мати взаємовплив процесів переносу теплоти (енергії) і маси (вологи) [19].

Таким чином, визначення й оцінку значень теплофізичних характеристик матеріалів варто погоджувати з іншими властивостями і характеристиками, тобто обумовлювати реальні ефективні характеристики матеріалів.

Вимірювання коефіцієнтів теплопровідності зразків фарб були здійснені методом пластини на установці, оснащій перетворювачами теплового потоку [39, 49].

Метод полягає в створенні стаціонарної різниці температур між двома поверхнями плоского шару досліджуваного матеріалу (пластини); вимірюванні цієї різниці температур, густини теплового потоку крізь шар матеріалу та товщини цього шару; обчисленні коефіцієнта теплопровідності зразка за результатами вимірювань. Застосування цього методу для будівельних матеріалів нормовано ГОСТ 7076-99.

Для проведення вимірювань коефіцієнтів теплопровідності розроблена спеціальна установка (рис. 2.3), в якій досліджуваний матеріал розташовується у комірці, що створюється двома плоскими перетворювачами теплового потоку (ПТП) та рамкою між ними. ПТП являють собою квадратні пластини  $100 \times 100 \text{ мм}^2$ , товщиною 2 мм. Товщина рамки з оргскла визначає товщину шару досліджуваного сипучого матеріалу і складає 5 мм. В центральній зоні ПТП розміщений чутливий елемент, що являє собою батарею термопар, електричний сигнал якого пропорційний густині теплового потоку. В центрах пластин ПТП розташовані також спаї термопар ПТ1 і ПТ2, за допомогою яких визначають температури поверхонь зразка. В одному з кутів комірки в рамці є отвір з трубкою, призначеною для відведення повітря або речовини зразка в разі його об'ємного розширення при нагріванні. Бокова поверхня комірки закривається шаром теплоізоляції для зменшення бокових тепловтрат. Комірка зі зразком розташовується між плоскими нагрівачем та повітрообмінним холодильником, температура яких може підтримуватися на заданому значенні за допомогою регуляторів типу ВРТ-2 (на рисунку не показані). Нагрівач, комірка та холодильник стискаються за допомогою струбцини з нормованим зусиллям.

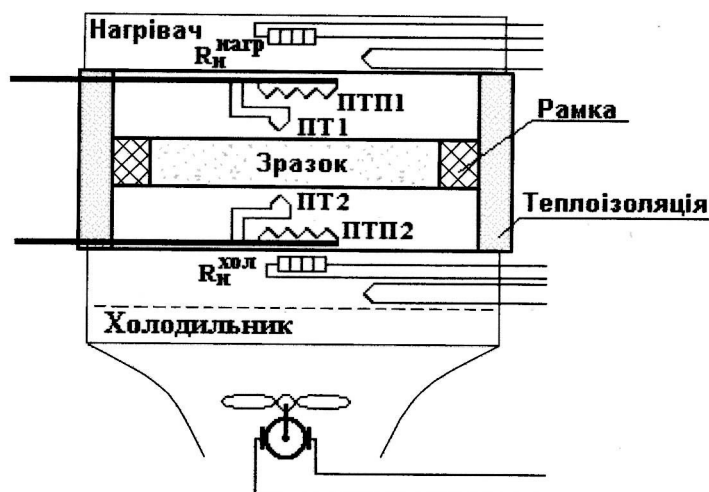


Рис. 2.3. Схема установки для дослідження теплопровідності сипких та пастоподібних матеріалів

Електричні сигнали перетворювачів теплового потоку і температури вимірюються за допомогою модулів серії I-7000 та передаються на персональний комп'ютер для подальшої обробки. Коефіцієнт теплопровідності зразка  $\lambda$  визначають за формулами

$$\lambda = \frac{H}{\frac{2(T_1 - T_2)}{q_1 + q_2} - R_B}; \quad q_1 = K_1 \cdot E_{\text{ПТП1}}; \quad q_2 = K_2 \cdot E_{\text{ПТП2}}, \quad (2.6)$$

де  $q_1, q_2$  – густини теплового потоку крізь ПТП1 та ПТП2;

$E_{\text{ПТП1}}, E_{\text{ПТП2}}$  – сигнали ПТП1 та ПТП2;

$K_1, K_2$  – коефіцієнти перетворення ПТП1 та ПТП2;

$T_1, T_2$  – температури, визначені перетворювачами ПТ1 та ПТ2;

$H$  – товщина зразка;

$R_B$  – баластний термічний опір між спаями ПТ1 та ПТ2 і поверхнями зразка.

Значення параметрів  $K_1, K_2$  та  $R_B$  визначаються при градуюванні приладу по стандартним зразкам.

Крім зазначених вище пристроїв та приладів при вимірюваннях використовуються:

- штангенциркуль з розподільною здатністю 0,01 мм – для вимірювання товщини зразка;

- ваги ВЛР-20 та циліндричний посуд відомої ємності – для визначення густини;

- контрольні зразки теплопровідності з органічного скла марки СОЛ та оптичного скла марки ТФ1 – для перевірки похибки вимірювань.

Перед проведенням досліджень зразків матеріалів в комірку пристрою почергово встановлюють контрольні зразки теплопровідності зі скла, для яких відомі значення коефіцієнта теплопровідності, проводять дослідження їх теплопровідності в робочому діапазоні температур та визначають похибки вимірювань.

За допомогою ваг ВЛР-20 та циліндричного посуду відомої ємності визначають густину досліджуваної речовини. Завантажують речовину у вимірювальну комірку та закривають її. Встановлюють комірку між нагрівачем та холодильником та затискають їх струбциною. У разі дослідження сипучих, пастоподібних та рідких матеріалів встановлюють пристрій на бік так, щоб кут комірки з отвором та трубкою був зверху. При цьому забезпечується добре прилягання матеріалу до поверхні ПТП в центральній зоні біля чутливого елемента та термопар. За допомогою регуляторів ВРТ-2 задають необхідні температури нагрівача та холодильника, причому різниця температур між ними повинна складати  $4 \div 7$  К. На екрані комп'ютера спостерігають графік зміни сигналів перетворювачів і після досягнення стаціонарного режиму проводять запис сигналів близько 30 хвилин. При обробці даних визначають середні вихідні напруги перетворювачів у стаціонарному режимі та за формулами (2.9) розраховують коефіцієнт теплопровідності речовини. Відповідну температуру віднесення визначають як середню між температурою сторін комірки. Конструкція комірки та матеріали, з яких виготовлені її складові, дозволяють

проводити вимірювання в діапазоні температур від кімнатних до 90°C. При вимірюванні коефіцієнтів теплопровідності зразків фарб дослідження проводилися у п'яти точках діапазону температур від 30°C до 90°C. Розрахункова оцінка відносної похибки вимірювання коефіцієнтів теплопровідності складає ±6%.

#### **2.4. Математичні методи проведення досліджень**

В даний час широко застосовуються статистичні методи для дослідження складних технологічних процесів, таких як процеси тепломасообміну, сушіння, хімічних перетворень та інших.

В даній роботі метод математичного планування експериментів застосували для дослідження процесів зневоднення надглазурних керамічних фарб.

Активна постановка оптимального експерименту дозволяє обробляти результати експерименту по певному алгоритму з метою одержання математичної моделі процесу в вигляді лінійного рівняння - рівняння регресії (методи повного та дробового факторного експерименту) або нелінійного поліному (методи рототабельного планування експерименту).

Застосовуючи методи повного факторного експерименту до дослідження процесів зневоднення матеріалів, можна не тільки звести до мінімуму кількість проведених експериментів в порівнянні з традиційною схемою варіювання одного фактора (параметра процесу), але якісно і кількісно оцінити вплив кожного з факторів на сам процес сушіння.

Якщо при однократному проведенні дослідів по традиційній схемі їх кількість дорівнює

$$N_I = m_{x_1} \cdot m_{x_2} m_{x_3} \cdots m_{x_k}, \quad (2.7)$$

де  $m_{x_k}$  - кількість вимірів для кожного з факторів, то при використанні методу повного факторного експерименту (ПФЕ) кількість дослідів

$$N_2 = 2^k, \quad (2.8)$$

де  $k$  - кількість незалежних факторів, а  $2$  - рівень варіювання факторами.

Скорочення числа дослідів завдяки такому плануванню оцінюється величиною

$$\psi = \frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{m}{2}\right)^k. \quad (2.9)$$

Використовуючи метод дробового факторного експерименту (ДФЕ), можна ще скоротити кількість дослідів в 2, 4, 8 і т.д. разів, в залежності від кількості дослідів в ПФЕ.

При ПФЕ та ДФЕ проводиться одночасне варіювання всіма факторами по певному плану, який записують в матричній формі. Якщо процес залежить від двох факторів, наприклад, від температури і швидкості теплоносія, то матриця планування експерименту ПФЕ типу  $2^2$  буде мати вигляд, наведений в табл. 2.1.

Позначення верхніх та нижніх рівнів факторів символами "+" чи "-", відповідає їх кодуванню по формулі

$$x_i = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_{i_0}}{\Delta x_i}. \quad (2.10)$$

Таблиця 2.1.

Матриця планування експериментів ПФЕ типу  $2^2$

№№ дослідів	Планування			Вихідний параметр $y_u$
	$x_0$	$x_1$	$x_2$	
1	+	+	+	$y_1$
2	+	-	+	$y_2$

3	+	+	-	$y_3$
4	+	-	-	$y_4$

Користуючись планом таблиці 2.1 можна визначити коефіцієнти рівняння регресії за методом найменших квадратів по формулі

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_{12}. \quad (2.11)$$

Матриця планування експериментів складена на основі принципів ортогональності та рототабельності.

Принцип рототабельності припускає мінімум дисперсії передбаченого значення вихідного параметра в усякій точці факторного простору при рівності дисперсій в точках, розташованих на однаковій відстані від центру плану [54]. Ця вимога еквівалентна незалежності дисперсії вихідного параметра від обертання координат в центрі плану і оправдана при пошуку оптимуму градієнтними методами.

Принцип ортогональності дозволяє при вираховуванні коефіцієнтів рівнянь регресії по методу найменших квадратів використовувати наступну властивість

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}x_{ju} = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad (2.12)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (2.13)$$

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}^2 = N; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (2.14)$$

де  $n$  - кількість факторів,  $N$  - кількість дослідів,  $u$  - номер дослідів ( $u = 1, 2, \dots, N$ ).

Умова, яка виражена рівняннями (2.12 - 2.14) називається властивістю ортогональності. Завдяки ортогональності система нормальних рівнянь, одержаних в результаті використання методу найменших квадратів перетворюється в систему незалежних рівнянь, з яких вираховують коефіцієнти рівнянь регресії по формулам

$$a_0 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{0u} y_u ; \quad (2.15)$$

$$a_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} y_u ; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad (2.16)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} y_u ; \quad i \neq j; \quad i, j = 1, 2, \dots, n; \quad (2.17)$$

де  $a_{ij}$  - коефіцієнти, які характеризують взаємодію факторів  $x_i$  та  $x_j$ .

Статистичний аналіз одержаного рівняння регресії складається з трьох основних етапів:

- 1) оцінка дисперсії відтворюваності або оцінка помилки досліду;
- 2) оцінка значущості коефіцієнтів рівняння регресії;
- 3) оцінка адекватності моделі.

Помилку досліду визначають по паралельним дослідом, що виконують або в центрі плану, або в кожній точці факторного простору [51]. Якщо дисперсії вихідного параметру в дублюючих дослідом однорідні, то помилка досліду буде середнім арифметичним значень дисперсій в точках факторного простору

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N S_u^2 = \frac{1}{N(m-1)} \sum_{u=1}^N \sum_{k=1}^m (y_{uk} - \bar{y}_u)^2 ; \quad (2.18)$$

де  $N$  - число дослідів;  $m$  - число паралельних дослідів;

$y_{uk}$  - значення вихідного параметру в  $k$ -тому досліді;

$\bar{y}_u = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m y_{uk}$  - середнє значення вихідного параметра в  $m$  паралельних дослідах.

Оцінка значущості коефіцієнтів рівняння регресії здійснюється по числу Стьюдента

$$t_{a_i} = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_{a_i}^2}} \geq t_T(q, f_2); \quad (2.19)$$

де  $S_{a_i}^2$  - дисперсія коефіцієнтів рівняння регресії.

$$S_{a_i}^2 = \frac{S_y^2}{Nm} \quad (2.20)$$

$t_T(q, f_2)$  - табличне значення числа Стьюдента для обраного рівня значущості  $q$ , наприклад,  $q = 5\%$ , і числа степенів вільності  $f_2 = N(m-1)$  [51].

Перевірка адекватності моделі виконується по числу Фішера. Для цього визначається дисперсія адекватності

$$S_{ad}^2 = \frac{m}{f_1} \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y}_u)^2 \quad (2.21)$$

$f_1 = Nm - l$  - число степенів вільності;

$N$  - кількість дослідів;  $m$  - кількість паралельних дослідів;

$Nm$  - загальна кількість дослідів, результати яких використовуються при вирахованні коефіцієнтів регресії;

$l$  - кількість зв'язків,  $l = n + 1$ , де  $n$  - кількість факторів.

Рівняння регресії адекватно описує досліджуваний об'єкт, якщо виконується нерівність

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2} \leq F_T(f_1, f_2). \quad (2.22)$$

Табличне значення числа Фішера  $F_T(f_1, f_2)$  знаходять по таблицям [51] для вибраного рівня значущості  $q = 5\%$  і степенів вільності чисельника  $f_1 = Nm - l = Nm - n - 1$  і знаменника  $f_2 = N(m - 1)$ .

Якщо  $F \leq F_T$ , то рівняння регресії адекватно описує досліджуваний об'єкт. Якщо умова (2.25) не виконується, то треба збільшити число врахованих факторів або замінити лінійне рівняння регресії нелінійним.

## 2.5. Похибки проведення експериментів

Обчислювання похибок вимірів виконано за допомогою розрахункових формул загальноприйнятим методом.

Абсолютна похибка прямих вимірів визначалась за формулою

$$\Delta x = \frac{t_{an}}{\sqrt{N-1}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}{N}} = \frac{t_{an}}{\sqrt{N-1}} \cdot \sigma \quad (2.23)$$

де  $t_{an}$  - коефіцієнт Стюдента;

$\bar{x}$  - середнє арифметичне, яке визначається виразом

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad (2.24)$$

де  $N$  - кількість експериментальних точок;

$\sigma$  - стандартне відхилення.

Для перевірки того, що розсіювання експериментальних даних носить випадковий характер, визначаємо коефіцієнти асиметрії  $g$  і ексцесу  $E$  за формулами

$$g = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^3}{\left[ \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2 \right]^2} \cdot \sqrt{N}; \quad (2.25)$$

$$E = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^4}{\left[ \sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2 \right]^2} \cdot N - 3; \quad (2.26)$$

Розсіювання вважаємо випадковим, якщо воно значно перевищує величину  $\sigma_g$  і  $\sigma_E$ , які визначаються виразами

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{6 \cdot (N - 1)}{(N + 1) \cdot (N + 3)}} \quad (2.27)$$

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{24 \cdot N \cdot (N - 2) \cdot (N - 3)}{(N - 1)^2 \cdot (N + 3) \cdot (N + 5)}} \quad (2.28)$$

Якщо  $g > 3 \cdot \sigma_g$  і  $E > 3 \cdot \sigma_E$  то проводилися додаткові вимірювання, бо виникла підозра, що розсіювання викликане систематичними помилками.

Результати досліджень були середніми не менше, ніж трьох повторень. Закономірності підтверджувались в кожному паралельному дослідженні. Експериментальні дані оброблялись за Фішером - Стьюдентом на рівні надійності 0,95.

Оптимізацію технологічних процесів здійснювали за допомогою методів математичного планування повного факторного експерименту з використанням програмного забезпечення Excel.

### РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СУШІННЯ ДЕКОРОВАНИХ ГЛАЗУРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ ПЛИТОК

### 3.1. Розроблення тепломасометричного пристрою для дослідження кінетики сушіння надглазурних керамічних фарб

В середині минулого століття Е. Кальве і А. Прат запропонували вимірювати зменшення маси матеріалу, використовуючи калориметричні вимірювання. В цих експериментах оцінювалося зменшення маси порядку 1 мг з відносною похибкою  $1 \cdot 10^{-3}$  або 0,1 %. Принцип роботи будувався на вимірюванні кількості теплоти, яка витрачалась на випаровування вологи, методами диференціальної калориметрії і був використаний в подальшому проф. Федоровим В.Г. при створенні тепломасовимірювачів [39]. Суть роботи тепломасовимірювача полягає в порівнянні теплових потоків, які витрачаються на нагрівання матеріалу і на нагрівання і випаровування з нього рідини в процесі сушіння.

В даний час актуальним постало питання дослідження процесів сушіння таких матеріалів як лаки, фарби, плівки на основі органічних розчинників, теплоти випаровування яких значно менші за воду.

З цією метою був розроблений тепломасометричний пристрій, який відрізняється від раніше розроблених тим, що відповідає геометрії виробу, який сушиться, і пристосований для дослідження кінетики сушіння тонких шарів фарби. Цей пристрій дозволяє визначити не тільки загальне зниження маси, але і її розподіл по довжині пластини в умовах нестационарного і нерівномірного теплообміну.

					<i>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</i>			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		<i>Савченко О.Л.</i>			Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.							61	90
Керівник		<i>Недбайло О.М.</i>						65
Н. Контр.						<i>НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м</i>		
Затверд.		<i>Петренко В.П.</i>						

Фактично розроблений тепломасометричний пристрій складається з трьох диференціальних мікрокалориметрів у вигляді перетворювачів теплового потоку, які послідовно розташовані вздовж потоку теплоносія, який набігає.

Цей пристрій оснований на вимірюванні локальних значень теплових потоків за допомогою термоелектричних перетворювачів теплового потоку [38, 39]. Один ряд перетворювачів покривався шаром фарби і фіксував сумарний тепловий потік, а другий – залишався вільним і вимірював тепловий потік від теплоносія до поверхні прибору, тобто тільки "суху" складову теплового потоку.

Схема пристрою наведена на рис. 3.1, а загальний вид пристрою на рис. 3.2. Пристрій складається з кронштейна, вертикальна стінка якого є заслінкою, а горизонтальна – імітує пластину, на яку наноситься фарба (12), як показано на рис.3.1. Під поверхнею пластини розташовано шість перетворювачів теплового потоку (1''-6'') і датчиків температури (1'-6') в послідовності, вказаній на рис. 3.1. Перед горизонтальною пластинною розташована термопара (7) для вимірювання температури повітря, що набігає.

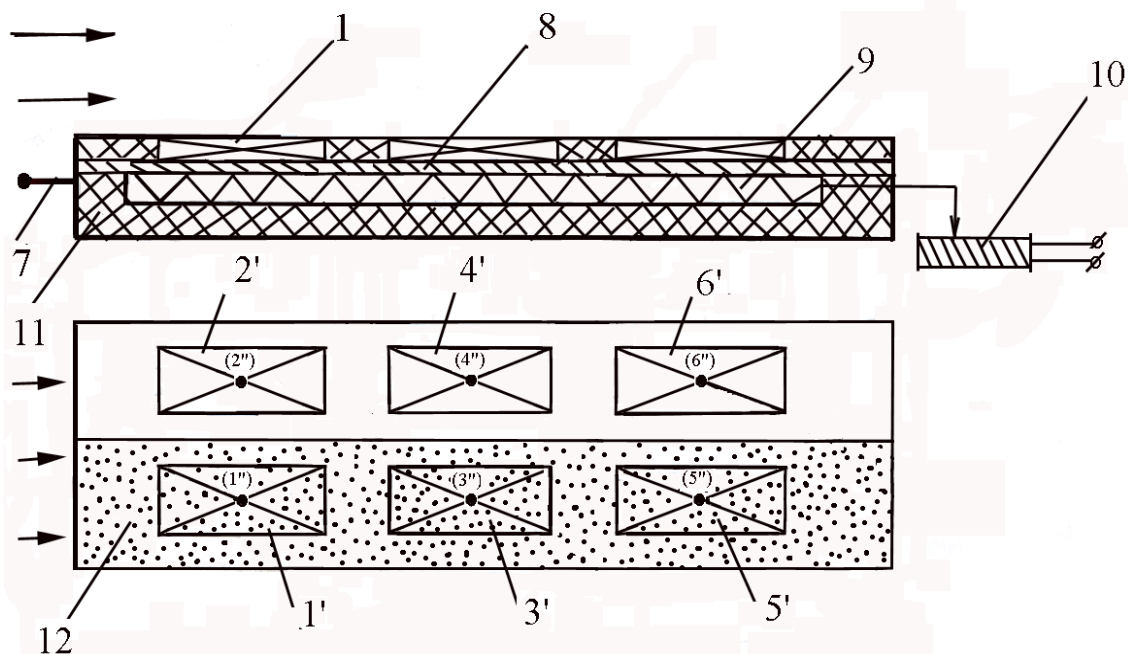


Рис. 3.1. Схема пристрою для визначення вмісту вологи в тонкому шарі матеріалу:

1'-6' - перетворювачі теплового потоку, 1''-6'' – термопари ХК, 7 – термопара для вимірювання температури теплоносія; 8 – пластина для вирівнювання температури, 9 – електронагрівачі, 10 – трансформатор, 11 – епоксидний компаунд, 12 – шар фарби, нанесений на пластину.

Перетворювачі теплового потоку розташовані на одній пластині (8) для вирівнювання температури зліва і справа на пристрої. Під пластиною розташований електронагрівач (9), до якого подають напругу через трансформатор (10). Ізолюється електронагрівач і перетворювачі теплового потоку з термопарами епоксидним компаундом (11).

Робочому циклу дослідження процесу сушіння за допомогою тепломасетричного пристрою передуює процес настройки без нанесення фарби на поверхню пластини. Включають вентилятор і виставляють в стенді потрібну швидкість повітря за допомогою шиберів і заслінок. Повітря не нагрівають.

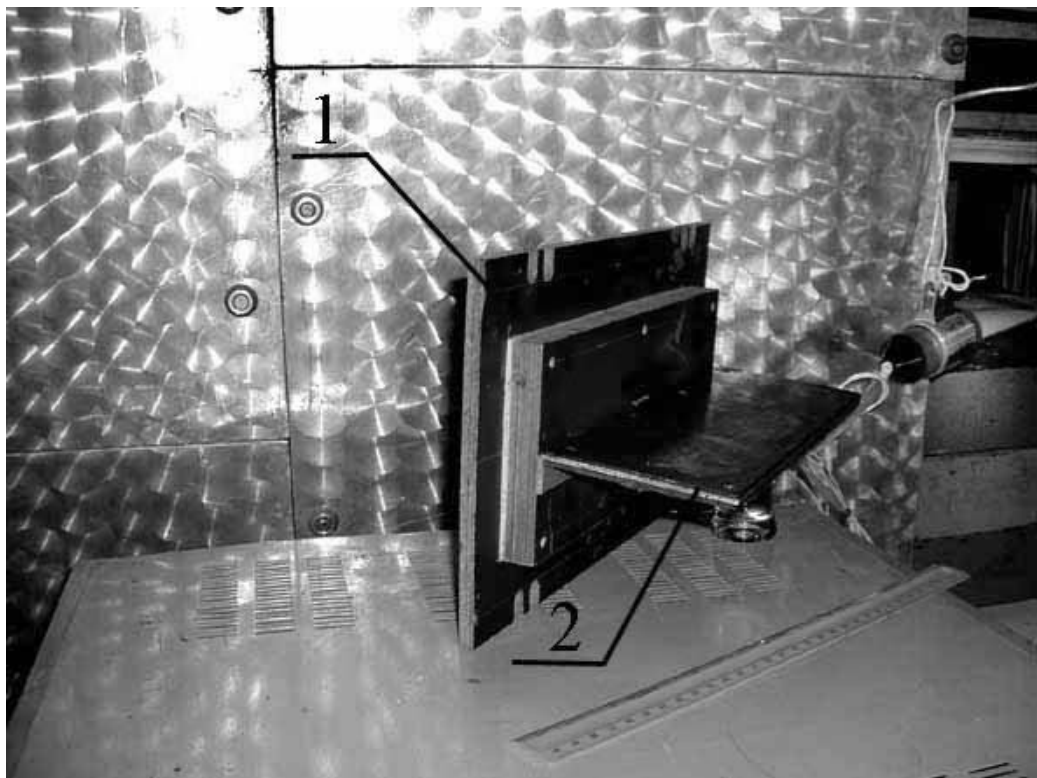


Рис. 3.2. Загальний вид пристрою:

1 – вертикальна стінка – заслінка; 2 – горизонтальна стінка, яка імітує

пластину.

Розміщують пристрій в експериментальному стенді так, щоб горизонтальна пластина пристрою розміщувалася посередині сушильної камери. Подають напругу на електронагрівач (9) (рис.2.3) через трансформатор (10) і вимірюють густину теплового потоку на перетворювачах теплового потоку (1'-6'). Вимірюють температури поверхонь термометрами (1''-6''). Вимірюють температуру повітря термометром (7) і враховують перепад температур між повітрям і поверхнею пластини зліва і справа. Враховують коефіцієнти теплообміну  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  і  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  і  $\alpha_6$ .

$$\alpha_i = \frac{q_i}{t_i - t_{нов}} \quad (3.1)$$

Вирівнювання коефіцієнтів теплообміну проводиться за допомогою спеціальних решіток, встановлених в повітропроводі перед і після сушильної камери, щоб досягти рівності коефіцієнтів теплообміну  $\alpha_1 = \alpha_2$ ,  $\alpha_3 = \alpha_4$ ,  $\alpha_5 = \alpha_6$ .

Одержані дані наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Значення коефіцієнтів теплообміну на пластині ліворуч і праворуч

Швидкість теплоносія $V = 3$ м/с					
$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$
45,90432	43,74568	26,36748	25,58541	20,98485	20,91189
46,57057	44,47029	25,08354	24,6156	20,26309	19,84202
47,37134	45,44689	24,62657	25,26886	20,69869	20,07408
42,78848	40,98711	24,8107	23,93758	21,04035	20,73526
48,12891	46,72683	26,36748	25,58541	20,26309	19,84202
Розбіжність між ними в %:					
$(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_1$	$(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_2$	$(\alpha_3 - \alpha_4)/\alpha_3$	$(\alpha_3 - \alpha_4)/\alpha_4$	$(\alpha_5 - \alpha_6)/\alpha_5$	$(\alpha_5 - \alpha_6)/\alpha_6$

4,72	4,93	2,96	3,05	0,347	0,349
4,51	4,72	1,87	1,90	2,08	2,12
4,06	4,23	-2,61	-2,54	3,02	3,11
4,21	4,39	3,52	3,65	1,45	1,47
2,91	3,00	2,97	3,06	2,08	2,12

Продовження таблиці 3.1.

Швидкість теплоносія $V = 1$ м/с					
$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$
33,72072	32,8764	22,05926	21,60591	18,05564	17,98721
33,60866	33,45593	21,50265	21,85688	18,00204	17,88812
33,9166	32,83613	21,3965	21,33251	17,90075	17,45085
34,55195	34,03783	21,7525	22,21571	17,70216	17,0937
34,59785	34,22512	21,98376	22,27561	18,67435	18,47356
Розбіжність між ними в %:					
$(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_1$	$(\alpha_1 - \alpha_2)/\alpha_2$	$(\alpha_3 - \alpha_4)/\alpha_3$	$(\alpha_3 - \alpha_4)/\alpha_4$	$(\alpha_5 - \alpha_6)/\alpha_5$	$(\alpha_5 - \alpha_6)/\alpha_6$
2,50	2,57	2,06	2,10	0,38	0,38
0,45	0,46	-1,65	-1,62	0,63	0,64
3,19	3,29	0,30	0,30	2,51	2,58
1,49	1,51	-2,13	-2,09	3,44	3,56
1,08	1,09	-1,33	-1,31	1,08	1,09

Таким чином, розбіжність при вирахування коефіцієнтів теплообміну не перевищує 4,75 %. Чим менша швидкість повітря, тим менша розбіжність між коефіцієнтами тепловіддачі зліва і справа на пластині.

Після калібрування виймають пристрій зі стенду, виключають електронагрівач (9) і охолоджують пристрій.

Для проведення необхідних дослідів за допомогою шибєрів і заслінок виставляють на стенді необхідну швидкість, включають електронагрівачі на

стенді (рис.2.1) і нагрівають повітря до потрібної температури. Після встановлення на стенді потрібного досліджуваного режиму на горизонтальну поверхню пристрою наносять шар досліджуваного матеріалу (12) на ліву частину пластини, як показано на рисунку 3.1. Вставляють пристрій в стенд і закріплюють пристрій всередині стенду так, щоб пластини з нанесеною фарбою розміщалися посередині сушильної камери. Вимірюють температуру теплоносія за допомогою термопари 7, температури поверхонь перетворювачів теплового потоку за допомогою термопар 1''- 6'' і густину теплового потоку за допомогою перетворювачів теплового потоку 1'-6' на протязі певного часу, доки не вирівняються теплові потоки над чистою поверхнею і поверхнею з нанесеним матеріалом. Вираховують густину потоку маси по різниці теплових потоків чистої поверхні і поверхні з нанесеним матеріалом по формулі:

$$j = \frac{1}{r} [q_i - q_{i+1} \cdot \gamma], i=1,3,5 \quad (3.2)$$

де  $\gamma = \left( \frac{t_i - t_{нов}}{t_{i+1} - t_{нов}} \right)$  - поправка, яка враховує нерівність температур на

перетворювачах теплового потоку;

$q_i, q_{i+1}$  - густина теплового потоку поверхонь вкритих та вільних від матеріалу;

$t_i, t_{i+1}$  - температура поверхонь вкритих та вільних від матеріалу;

$t_{нов}$  - температура теплоносія

$r$  - питома теплота випаровування розчинника (в'язучого).

Сигнали перетворювачів теплового потоку та температури через інтерфейс вводили в ПЕОМ для розрахунку густини теплового потоку і кількості випареної вологи (рідини).

Кількість випареної рідини

$$U = F \int_0^{\tau} j d\tau \quad (3.3)$$

де  $F$  – площа поверхні,  $m^2$ .

До кількості випареної рідини додавалася кінцева маса фарби, яка знімалася з поверхні пластини в бюксу, а бюкса з фарбою досушувалась до абсолютно сухої маси. По абсолютно сухій масі зразка визначали поточну вологість матеріалу по формулі (2.1).

### **3.2. Визначення теплофізичних характеристик надглазурних керамічних фарб**

Надглазурні керамічні фарби, які застосовуються для декорування фризів і бордюрів в своїй основі мають пігменти Instant Color ® Plus виробництва Німеччини [14], які розчиняються в водорозчинному препараті, так званому в'язучому Decoflux WB 683. Decoflux WB 683 створений на основі целюлози в розчині ізопропилового спирту і являє собою прозору рідину питомою густиною  $0,94 \text{ г/см}^3$  і вмістом сухих речовин  $7,5 \%$ .

При застосування тепломасометричного пристрою для визначення кількості випареної рідини з фарби під час сушіння потрібно знати питому теплоту випаровування в'язучого Decoflux WB 683.

Така ж проблема постає і при застосуванні люмінесцентних надглазурних керамічних фарб, бо і для них невідома питома теплота випаровування речовини марки 80392 МФ, яка служить розчинником (в'язучим) для люмінесцентних пігментів.

В зв'язку з тим, що імпортований розчинник (в'язуче) дорогий, а також невідомий його хімічний склад і теплофізичні властивості, була поставлена задача знайти вітчизняний розчинник для люмінесцентних фарб, який міг би замінити імпортований. Цей розчинник повинен мати дві властивості: добре розчиняти пігменти з утворенням рівномірної суспензії і мати високі адгезійні

властивості для утворення на поверхні глазурованої плитки стійкого покриття з яскравим ефектом світіння.

Були досліджені теплофізичні характеристики і термограми великої кількості розчинників (в'язучих). Виявилось, що водорозчинні розчинники Decoflux WB 683 і Decoflux WB 686 утворюють суспензії з люмінесцентними пігментами, які після випалювання не дають сталого ефекту світіння.

В результаті комплексної оцінки найбільш прийнятним виявився розчин поліметабутокрилату в тетраліні, який відповідає усім вимогам до розчинника.

Поліметабутокрилат – синтетичний полімер, продукт полімеризації похідних метакрилової кислоти, а також продуктів сополімеризації метакрилових похідних між собою і з іншими ненасиченими вуглеводородами.

Тетралін (1,2,3,4- тетрагідронафталін) – це безбарвна рідина, яка має хімічну формулу  $C_{10}H_{12}$  з молекулярною масою 132,2 г/моль, не розчиняється у воді, мало розчиняється в метиловому спирті і добре розчиняється в етиловому спирті, має температуру плавлення  $-35,79^{\circ}C$  і температуру кипіння  $207,57^{\circ}C$ . Тетралін має питому теплоємність  $c = 1,686$  кДж/(кг·К) при  $20^{\circ}C$  і питому теплоту випаровування  $r = 43,85$  кДж/моль при температурі кипіння [60].

Для розрахунків кількості випареної речовини з фарби необхідно визначити питому теплоту випаровування цієї речовини. Це визначалося за допомогою тепломасометричного пристрою.

Значення питомої теплоти випаровування  $r$  для рідини, що використовувалася як в'язуче (розчинник), визначали на тепломасометричному пристрої конструкції ІТТФ НАН України і уточняли одержані величини питомої теплоти випаровування по таблицям для відомого розчинника.

Так, для води при  $40^{\circ}C$  одержали такі поточні величини питомої теплоти випаровування:

$$r_1 = 2556,94 \text{ кДж/кг}; r_2 = 2380,14; r_3 = 2378,94; r_4 = 2299,64; r_5 = 2516,07;$$

$$r_6 = 2376,89 \text{ кДж/кг}.$$

$$\text{Середнє значення } r = (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6) / 6 = 2418,103 \text{ кДж/кг}.$$

Абсолютна похибка прямих вимірів визначалася по формулі (2.23):

$$\Delta x = 110,556 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Відносна похибка } \delta = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100 = 4,59 \text{ \%}.$$

По таблиці для води при 40 °С  $r = 2406,5 \text{ кДж/кг}$  [18,60].

Таким чином, видно, що на тепломасометричному пристрої з похибкою меншою за 5 % можна одержати дані про величини питомої теплоти випаровування для невідомих розчинів.

Для Desoflux WB 683 при 60 °С одержали такі поточні величини:

$$r_1 = 895,62 \text{ кДж/кг}; r_2 = 871,04; r_3 = 929,06; r_4 = 928,18; r_5 = 870,42, \\ r_6 = 869,87 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Середнє значення } r = (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6) / 6 = 894,03 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Абсолютна похибка прямих вимірів } \Delta x = 32,31 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Відносна похибка } \delta = 3,6 \text{ \%}.$$

Для розрахунку кількості випареної рідини з надглазурної муфельної фарби значення  $r = 894,03 \text{ кДж/кг}$  округлювали до величини  $r = 894 \text{ кДж/кг}$ .

Для невідомого розчинника імпортного виробництва 80392 МФ для люмінесцентних надглазурних фарб одержали такі поточні значення питомої теплоти випаровування:

$$r_1 = 961,42 \text{ кДж/кг}; r_2 = 1020,34; r_3 = 1036,54; r_4 = 999,62; r_5 = 916,97; \\ r_6 = 996,81 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Середнє значення } r = (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6) / 6 = 988,61 \text{ кДж/кг.}$$

Абсолютна похибка прямих вимірів визначалася по формулі (2.23):

$$\Delta x = 49,04 \text{ кДж/кг.}$$

$$\text{Відносна похибка } \delta = 4,96 \text{ \%}.$$

Для розрахунку кількості випареної рідини з люмінесцентної муфельної фарби значення  $r = 988,61 \text{ кДж/кг}$  округлили до величини  $r = 989 \text{ кДж/кг}$ .

При визначенні питомої теплоти випаровування для розчину поліметабутокрилату в тетраліні одержали такі поточні значення:

$$r_1 = 568,42 \text{ кДж/кг}; r_2 = 573,44; r_3 = 612,14; r_4 = 622,62; r_5 = 599,67; \\ r_6 = 635,81 \text{ кДж/кг.}$$

Середнє значення  $r = (r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6) / 6 = 602,01$  кДж/кг.

Абсолютна похибка прямих вимірів визначалася по формулі (2.23):

$$\Delta x = 30,49 \text{ кДж/кг.}$$

Відносна похибка  $\delta = 5,06 \%$ .

Для розрахунку кількості випареного вітчизняного розчинника з люмінесцентної фарби значення  $r = 602,01$  кДж/кг округлили до величини  $r = 602$  кДж/кг.

Величину питомої теплоємності для надглазурних керамічних фарб вираховували по принципу адитивності по формулі:

$$c_{\phi} = c_{\text{пігм.}} + c_{\text{розч.}} \cdot W / (100 + W) \quad (3.4)$$

де  $c_{\text{пігм.}}$  – питома теплоємність пігменту або глазури,

$c_{\text{розч.}}$  – питома теплоємність розчинника,

$W$  – “вологість” фарби.

Величини  $c_{\text{пігм.}}$  і  $c_{\text{розч.}}$  визначалися за допомогою скануючого калориметра по методиці, описаній в главі 2. Результати досліджень представлені на рис. 3.3.

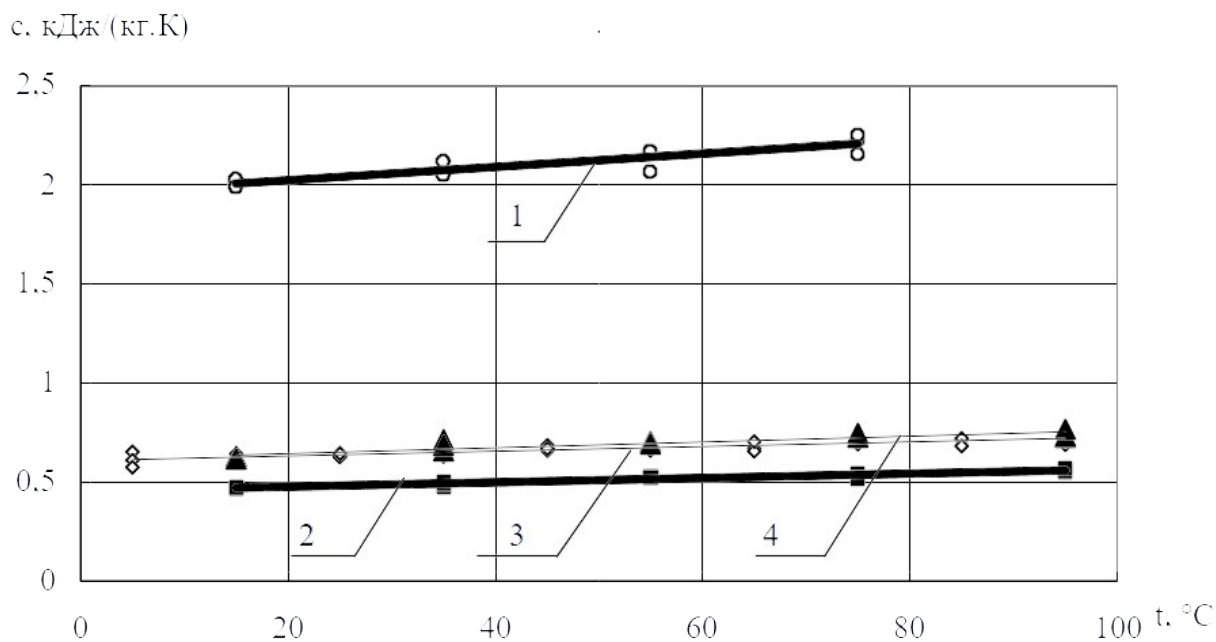


Рис. 3.3. Вплив температури на питому теплоємність фарб:

1 – розчинник 80392 МФ; 2 – голубий люмінесцентний пігмент Luminescent Printing Blue; 3 – білий пігмент; 4 – чорний пігмент.

Як видно з наведених на рис.3.3 даних, залежність питомої теплоємності пігментів від температури має лінійний характер, причому, і для білого пігменту (крива 3), і для чорного (крива 4) ці дані співпадають, що можна пояснити подібною хімічною природою пігментів. Для голубого люмінесцентного пігменту (крива 2) вони менші на 20-25 %, а для розчинника ( крива 1) вони вищі майже в 4 рази.

В результаті обробки експериментальних даних отримано апроксимуючі залежності, які мають вид, представлений в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Апроксимуючі залежності для питомої теплоємності.

Вид матеріалу	Рівняння
Розчинник 80392 МФ	$c = 0,0033 \cdot t + 1,957$
Голубий люмінесцентний пігмент Luminescent Printing Blue	$c = 0,0011 \cdot t + 0,4565$
Білий пігмент	$c = 0,0012 \cdot t + 0,609$
Чорний пігмент	$c = 0,0014 \cdot t + 0,617$

де  $c$  – питома теплоємність, кДж/(кг·К);

$t$  – температура зразка.

З літературних джерел відомо, що питома теплоємність ізопропилового спирту, який є основою розчинника Decoflux WB 683, становить  $c = 2,356$  кДж/(кг·К) при 0 °С,  $c = 2,833$  кДж/(кг·К) при 30 °С і  $c = 3,096$  кДж/(кг·К) при 70 °С.

У таблиці 3.3 наведені дані по визначеній експериментально насипній густині фарб при 25°С, а в таблиці 3.4 –значення коефіцієнтів теплопровідності досліджуваних фарб в діапазоні температур від 30 до 90°С.

Таблиця 3.3.

### Густина досліджуваних фарб

Білий пігмент	Luminescent Printing Blue	Luminescent Printing Green	Чорний пігмент
$\rho=0,892 \text{ г/см}^3$	$\rho=1,579 \text{ г/см}^3$	$\rho=0,651 \text{ г/см}^3$	$\rho=0,925 \text{ г/см}^3$

Таблиця 3.4.

### Результати дослідження теплопровідності фарб

Білий пігмент		Luminescent Printing Blue		Luminescent Printing Green		Чорний пігмент	
$t$	$\lambda$	$t$	$\lambda$	$t$	$\lambda$	$t$	$\lambda$
31	0,0721	31,5	0,0988	30	0,0892	29	0,0955
46,5	0,0763	46	0,104	44	0,0961	44	0,0987
61	0,0799	61,5	0,108	60,5	0,106	59	0,101
77	0,0844	75,5	0,113	75,5	0,112	74	0,104
84,5	0,0879	90,5	0,120	83,5	0,118	86,5	0,108

де  $t$  – середня температура зразка, °С;

$\lambda$  – значення коефіцієнта теплопровідності, Вт/(м·К).

На рис. 3.4 графічно представлені визначені коефіцієнти теплопровідності досліджуваних фарб в залежності від температури.

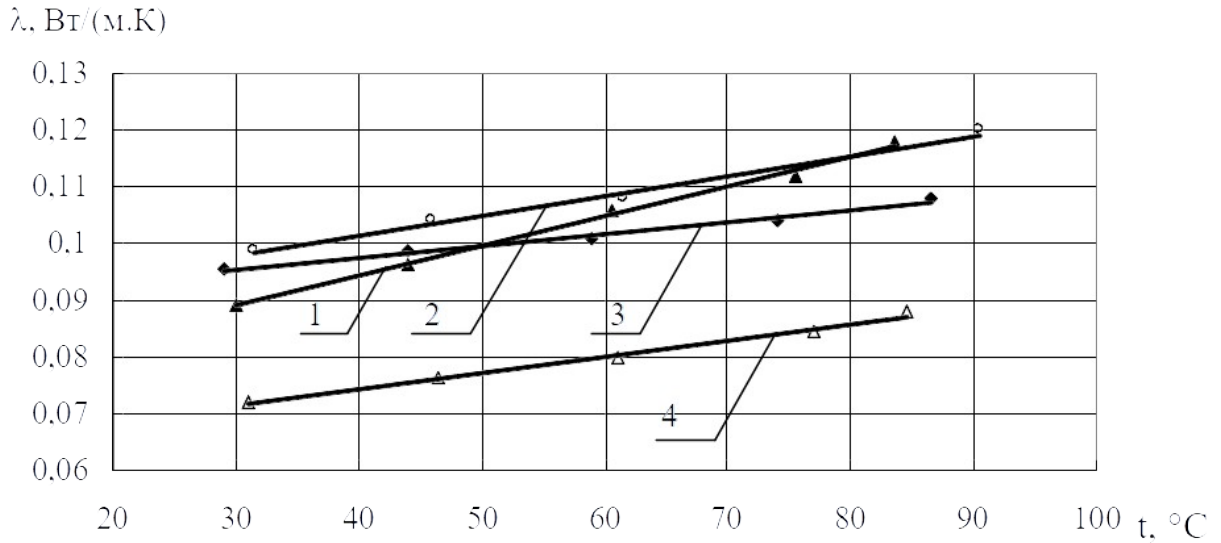


Рис. 3.4. Залежність коефіцієнтів теплопровідності від температури:  
 1 – пігмент Luminescent Printing Green; 2 – пігмент Luminescent Printing Blue;  
 3 – чорний пігмент; 4 – білий пігмент.

Залежності мають лінійний характер, але зелений люмінесцентний пігмент (крива 1) найбільше залежить від температури, а найменше – чорний пігмент (крива 4).

Апроксимуючі залежності коефіцієнтів теплопровідності фарб в діапазоні температур від 30 до 90°C представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Апроксимуючі залежності для коефіцієнтів теплопровідності

Вид матеріалу	Рівняння
Білий пігмент	$\lambda = 0,000285 \cdot t + 0,0630$
Голубий люмінесцентний пігмент Luminescent Printing Blue	$\lambda = 0,000351 \cdot t + 0,087$
Зелений люмінесцентний пігмент	$\lambda = 0,000534 \cdot t + 0,0731$

Luminescent Printing Green	
Чорний пігмент	$\lambda=0,000206 \cdot t + 0,0894$

де  $\lambda$  - коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К);

$t$  – температура речовини, °С.

### 3.3. Вивчення термовластивостей керамічних фарб і їх розчинників

Для вивчення термовластивостей фарб і їх розчинників застосовувався дериватограф Q-1000 виробництва фірми MOM (Угорщина).

В основу принципу роботи дериватографа закладено термогравіметричне вимірювання маси (ТГ) та температури (Т) досліджуваного зразка матеріалу при безперервному рівномірному програмованому підвищенні температури середовища, в якому знаходиться зразок. Конструктивно дериватограф дає змогу одночасно на стрічці самописця реєструвати швидкість зміни маси зразка (ДТГ) та за рахунок диференціально включених термопар виміру температури зразка та речовини шляхом порівняння – реєструвати теплові ефекти (ДТА), що супроводжують фізико-хімічні зміни в зразку при його нагріванні.

Вимірювання температури зразка дає можливість встановлювати дійсну температуру термічних перетворень. Причому, виміри температури зразка здійснюються термопарою через стінки в заглибленні тигля, який контактує з внутрішніми шарами зразка на великій поверхні, а стінки тигля з платини мають велику теплопровідність, сприймають і досить точно передають змінювання температури зразка. Повітряний простір між стінками заглиблення тигля і порцеляновим стрижнем, який підтримує термопару, завдяки незначній теплоємності сприймає температуру платинових стінок. Термопара заміряє температуру вказаного повітряного простору. Це дозволяє вирівнювати нерівномірності температури всередині зразка. Бо якщо спай термопару розміщений в самому зразку, то він вимірює лише температуру поблизу спаю, і якщо при наступних вимірюваннях термопара зсується вбік, або

багатокомпонентна речовина є неомогенною, то досліді не дають відтворених результатів. При вимірюванні температури в заглибленні тиглю ця термопара завжди розміщена в центрі заглиблення, яке має велику поверхню контакту з матеріалом, тому в даному випадку завжди заміряється середня температура внутрішнього шару матеріалу.

Дериватографія, як метод термічного аналізу дозволяє не тільки виявити теплові ефекти фазових переходів та структурні зміни в матеріалі, а і кількісно оцінити процеси, які відбуваються при його нагріванні. Цей метод відомий і часто застосовується для вивчення неорганічних та органічних сполук та матеріалів.

Дослідження проводили в конічних керамічних тиглях.

Умови проведення термічного аналізу були такими:

- |                              |                            |
|------------------------------|----------------------------|
| - швидкість нагріву          | - 7,36 К/хв.;              |
| - інтервал нагріву           | - від кімнатної до 1000°C; |
| - чутливість ваг             | - 50 мг на всю шкалу;      |
| - розмах шкали ДТА           | - 100 мкВ;                 |
| - розмах шкали ДТГ           | - 500 мкВ;                 |
| - швидкість стрічки самопису | - 2,5 мм/хв.               |

Для дослідження було вибрано дві фарби: чорну на основі чорного пігменту (Ni-Mn-Fe-Cr) з розчинником Decoflux WB 683 виробництва Німеччини та блакитну люмінесцентну на основі солей алюмінію з розчинником 80392 МФ виробництва Китаю, які застосовуються при нанесенні візерунків на фризи та бордюри.

Дериватограми чорного пігменту, розчинника Decoflux WB 683 та чорної фарби представлені на рис. 3.5, 3.6, 3.7.

З рис. 3.5 видно, що нагрівання зразка чорного пігменту від 19 до 1000°C не призводить до яких-небудь змін маси, чи прояву теплових ефектів. Тобто в зазначеному температурному інтервалі чорний пігмент є термостабільним матеріалом.

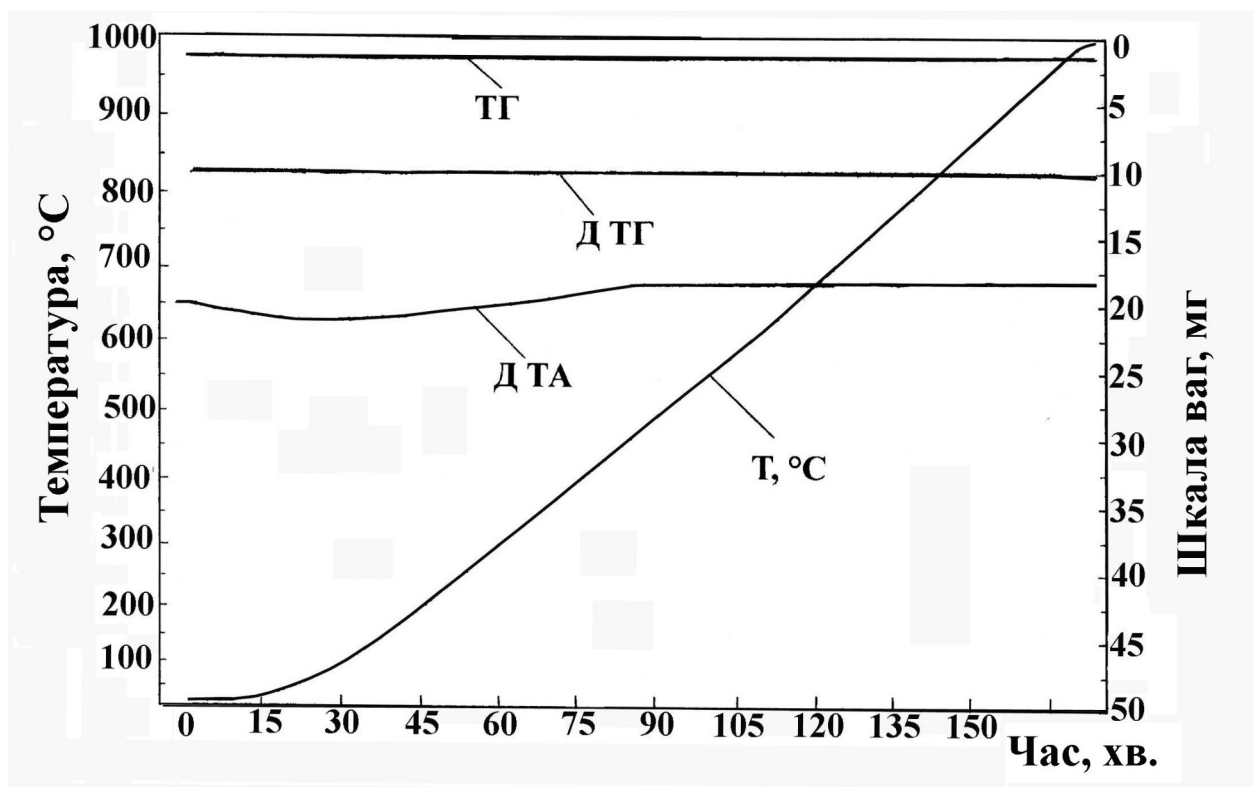


Рис.3.5. Дериватограма чорного пігменту. Маса наважування 0,05 г.

З аналізу дериватограм розчинника і фарби, представлених на рис. 3.6 та 3.7 видно, що вони мають однотипний хід кривих ТГ, ДТГ та ДТА. Відрізняються лише тим, що добавка пігменту в розчинник збільшує поверхню випаровування летючих компонентів розчинника і тим більш виразно цей процес відображається на кривих зміни маси (ТГ, ДТГ).

З кривих ДТГ видно, що в інтервалі до 202°C крива має два різко виділені піки з максимумом швидкості видалення летючих компонентів розчинника при 110 та 179°C. На кривій ДТА реєструються відповідні ендотермічні піки випаровування. До 142°C маса зразка зменшується на 33 мг, що становить 69,33% від загальної маси летючих компонентів розчинника. З фарби в інтервалі 142 - 202°C видалається 28,99 % летючих компонентів.

Ендотермічний ефект (ДТА) з максимумом при 231°C без зміни маси (ДТГ) зразка свідчить про процес плавлення в розчиннику, що перетерпів термічних змін.

Подальше нагрівання зразка до 420°C призводить до зміни маси лише на 0,8 мг, або на 0,68 % до маси зразка. Під час останньої зміни маси зразка при температурі 382°C спостерігається незначний екзотермічний пік, який може свідчити про утворення більш міцної структури плівки розчинника.

Після 420°C в фарбі ніяких фізико-хімічних перетворень не спостерігається.

На рис. 3.8, 3.9 та 3.10 представлені дериватограми блакитного люмінесцентного пігменту Luminescent Printing Blue, розчинника 80392 МФ та блакитної люмінесцентної фарби.

З рис. 3.8 видно, що нагрівання зразка порошку блакитного люмінесцентного пігменту Luminescent Printing Blue від 24 до 1000 °C не призводить до яких-небудь змін маси, чи прояву теплових ефектів. Бачимо, що в зазначеному температурному інтервалі блакитний люмінесцентний пігмент є термостабільним матеріалом. Дериватограми блакитної люмінесцентної фарби (рис.3.9) та розчинника 80392 МФ (рис.3.10) однотипні.

Перший максимум на кривій швидкості зміни маси зразка розчинника (ДТГ) відповідає 180, другий – 330 °C (рис. 3.10). Необхідно відмітити, що інтенсивне випаровування (71,35 %) легко летючого компонента розчинника в інтервалі 23 – 268 °C спостерігається на фоні слабкого теплопоглинання. Це може бути наслідком невисокої ентальпії випаровування.

Другий ендотермічний пік займає температурний інтервал від 268 до 400°C. За зазначений температурний інтервал маса зразку змінюється на 23,95 %.

Дериватограма блакитної люмінесцентної фарби (рис. 3.9) має подібні розчиннику 80392 МФ характерні ТГ, ДТГ та ДТА криві. Після 450°C маса зразка практично не змінюється.

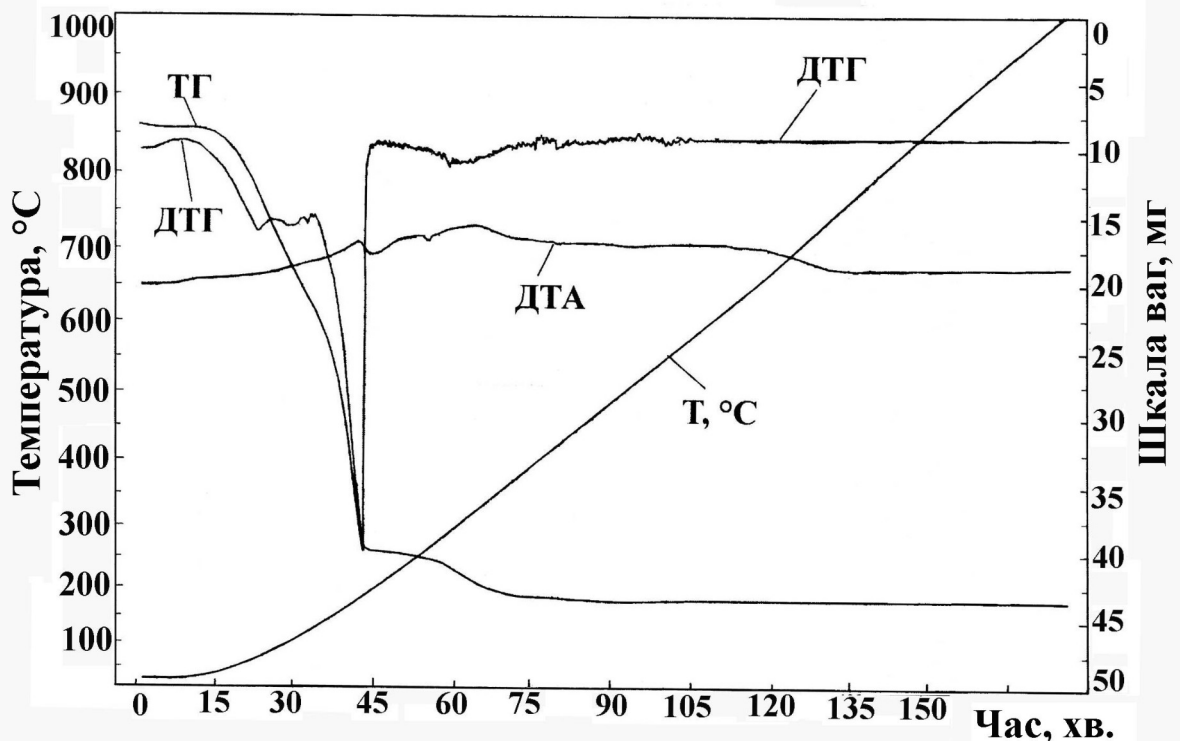


Рис. 3.6. Дериватограма розчинника для фарб Desoflux WB 683. Маса наважування 0,038 г.

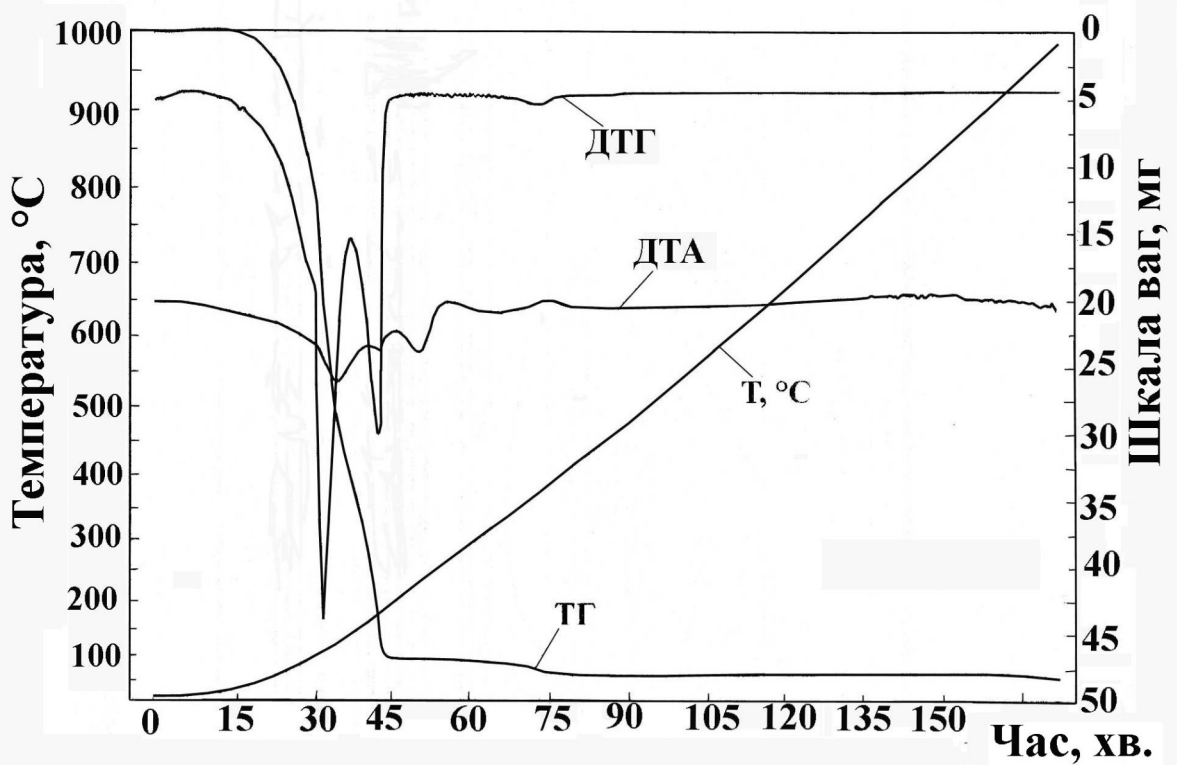


Рис. 3.7. Дериватограма чорної фарби. Маса наважування 0,1097 г.

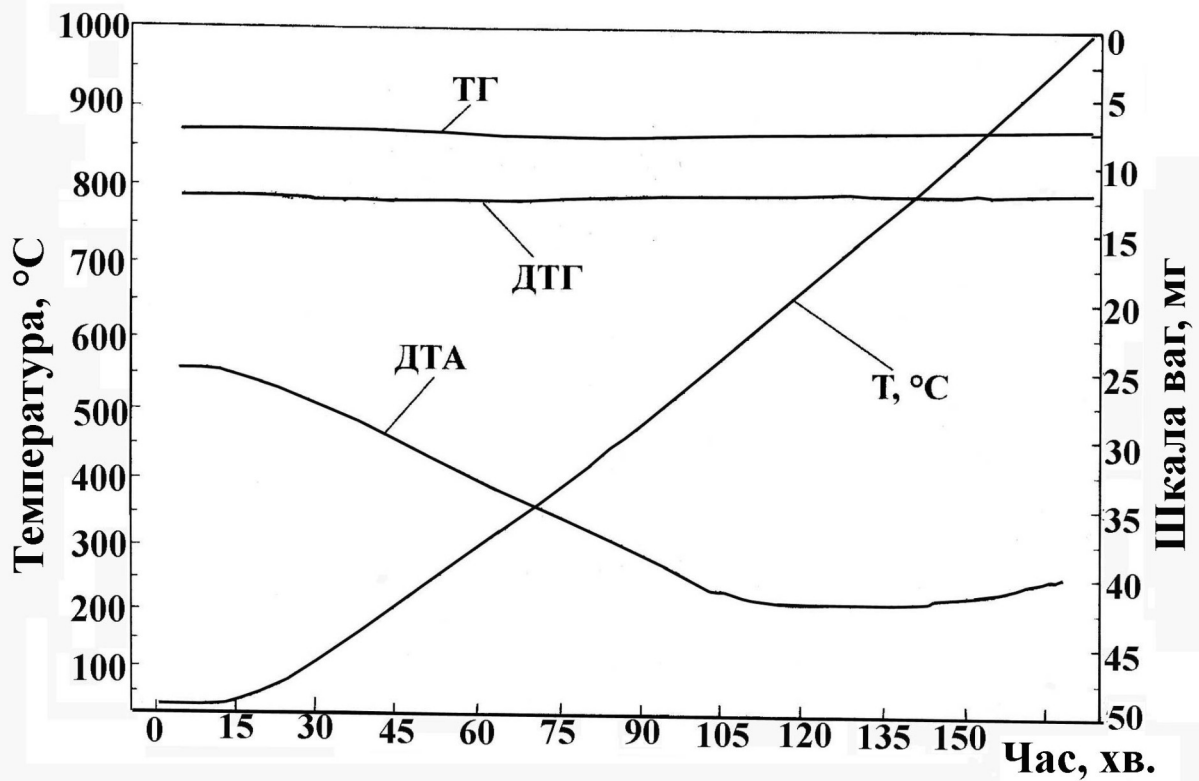


Рис. 3.8. Дериватограма порошку блакитного люмінесцентного пігменту Luminescent Printing Blue. Маса наважування 0,07 г.

Таким чином, дериватографічні дослідження показали, що з надглазурних керамічних фарб, які містять пігменти і розчинник, під час нагрівання спочатку випаровуються легко летючі компоненти типу спиртів, а потім йде розкладання органічних речовин.

І на пігмент чорного кольору, і на голубий люмінесцентний пігмент Luminescent Printing Blue не впливає підвищення температури до 1000 °С. Вони є термостабільними матеріалами.

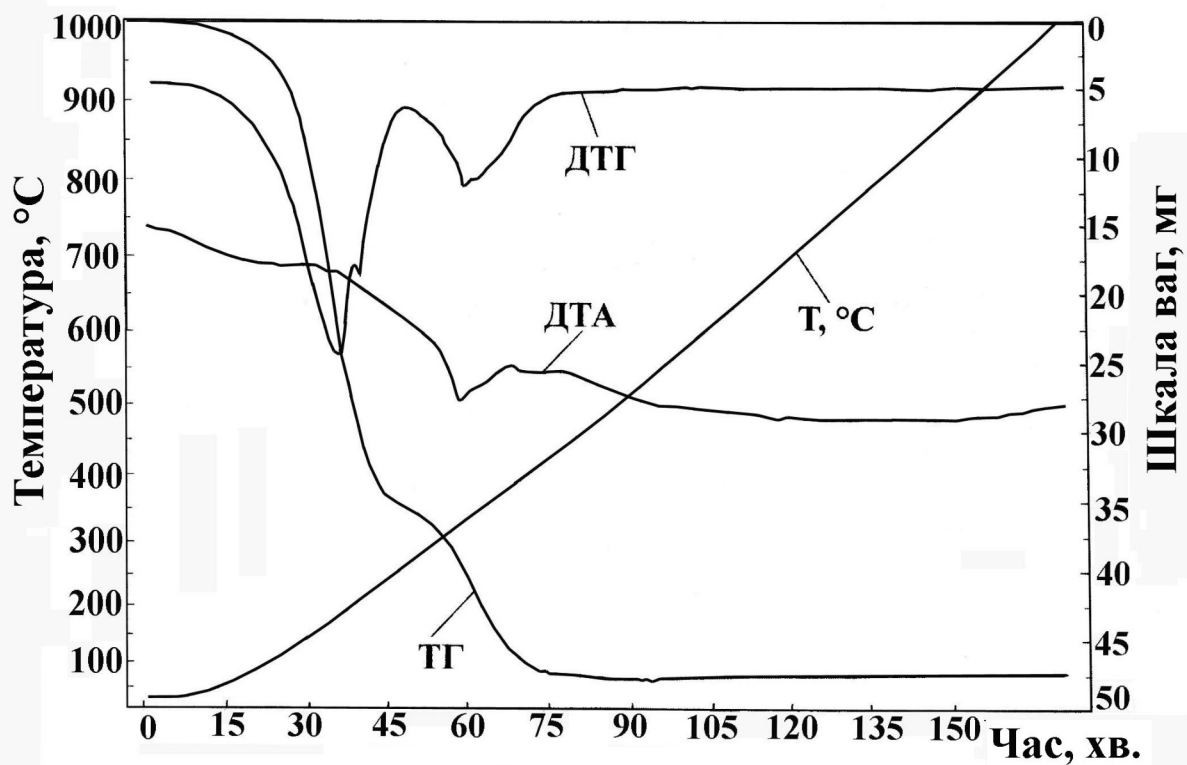


Рис. 3.9. Дериватограма блакитної люмінесцентної фарби. Маса наважування 0,107 г.

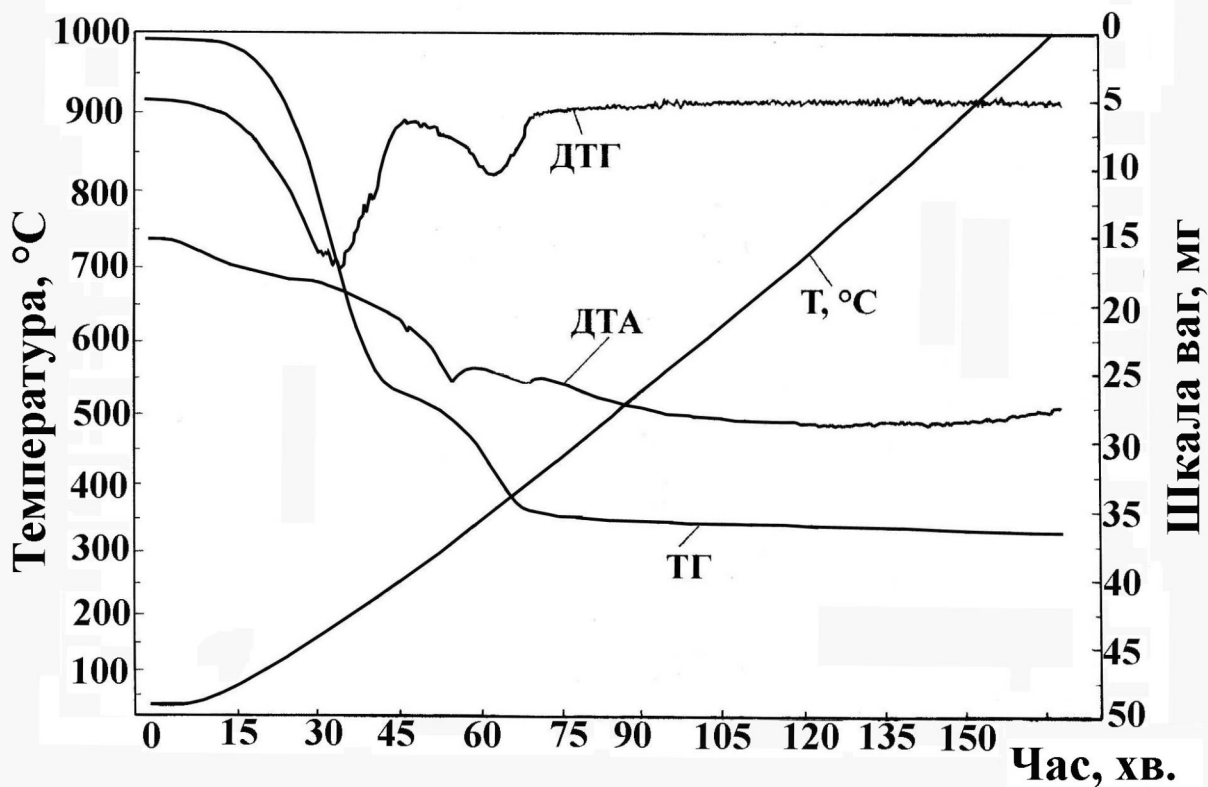


Рис. 3.10. Дериватограма розчинника 80392 МФ. Маса наважування 0,107 г.

### 3.4. Дослідження кінетики сушіння надглазурних керамічних фарб

Кінетика сушіння надглазурних керамічних фарб вивчалася на експериментальному стенді, описаному в розділі 2. Стенд був обладнаний вагами AD-500 і розробленим тепломасометричним пристроєм.

Як було встановлено в процесі експериментів, керамічна плитка має здатність поглинати вологу з повітря, причому, цей процес протікає досить інтенсивно. Під час сушіння надглазурної муфельної фарби випаровується не тільки розчинник з шару фарби, але і волога з керамічної плитки. Тому для одержання дійсної кривої сушіння досліди проводилися на скляних плитках розмірами 60x240 мм.

На висушену скляну плитку через трафарет наносилася надглазурна фарба певного кольору. Розміри шару фарби 240x50 мм. Товщина шару фарби залишалася незмінною і залежала від номера сита в трафареті. Для сита № 77 товщина нанесеного шару фарби становила 70 мкм.

В тепломасометричному пристрої на пластину також наносився шар фарби розмірами 240x50 мм через сито № 77. Досліди проводилися з фарбами, хімічний склад яких наведений в таблиці 3.6.

Порівняння кривих сушіння, одержаних за допомогою ваг і за допомогою тепломасометричного пристрою проведено для чорної фарби.

Слід зазначити, що за допомогою терезів ми одержуємо середньоінтегральну по довжині пластини криву сушіння, а при використанні тепломасометричного пристрою ми одержуємо три криві сушіння, по кількості датчиків теплового потоку, розташованих по довжині пластини, тобто три криві сушіння для кожного дослідю.

Для чорної фарби датчики теплового потоку дають три криві густини теплового потоку, які мають вигляд, представлений на рис. 3.11.

Таблиця 3.6

Хімічний склад надглазурних керамічних фарб.

Складові компоненти, г	Колір фарби				
	Біла	Чорна	Сіра	Зелена	Руда
Прозора глазур	-	100	300	167	200
Біла глазур	130	-	-	-	-
В'яжуче (розчинник)	100	180	350	180	235
Кобальт Co-Al	-	-	8	35	-
Цирконій	100	-	-	-	-
Чорний Ni-Mn-Fe-Cr	-	100	27	29	-
Зелений Co-Al-Cr	-	-	-	70	-
Коричневий Zn-Al-Cr-Fe	-	-	-	-	48
Темно-коричневий Cr-Fe	-	-	-	-	26
Жовтий Zn-Si-Cr	-	-	-	-	40
Помаранчовий Cr-V-In	-	-	-	-	21

Як видно з наведених даних, на початку процесу сушіння густина теплового потоку зменшується від першої ділянки до другої і третьої, а наприкінці процесу сушіння усі три потоки наближаються до нуля.

З кривих густини теплового потоку по формулам (3.2) і (3.3) вираховували густину потоку “вологи”, яка представлена на рис. 3.12.

Поточна “вологість” матеріалу вираховувалась по формулі (2.1) і на рис. 3.13 наведені криві сушіння шару чорної фарби, одержані за допомогою тепломасометричного пристрою. Якщо початкова “вологість” фарби на пластині практично співпадає, то кінцева “вологість” відрізняється від однієї ділянки до іншої. Так, якщо кінцева “вологість” фарби на першій ділянці дорівнює 2,15 %, другій – 3,79 %, а на третій – 5,25 %. Середньоінтегральна крива сушіння для усієї пластини (крива 4) одержана шляхом підсумовування одержаних даних для усіх трьох ділянок пластини.

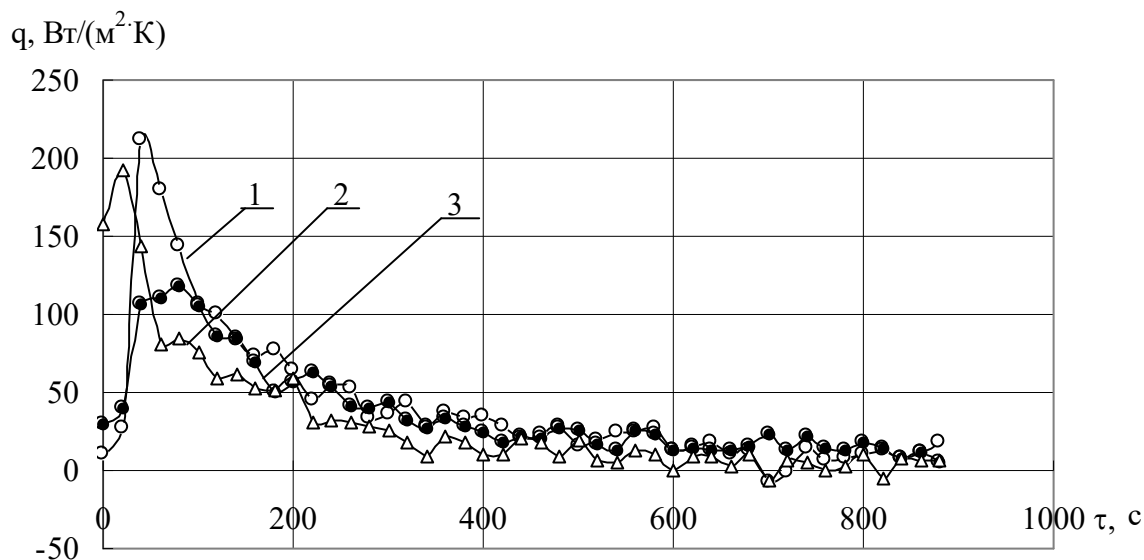


Рис. 3.11. Густина теплових потоків під час сушіння чорної фарби:

$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 1\text{ м/с}$ ,  $d = 10 \text{ г/кг}$  сухого повітря.

1 - на першій ділянці пластини;

2 – на другій ділянці пластини;

3 – на третій ділянці пластини.

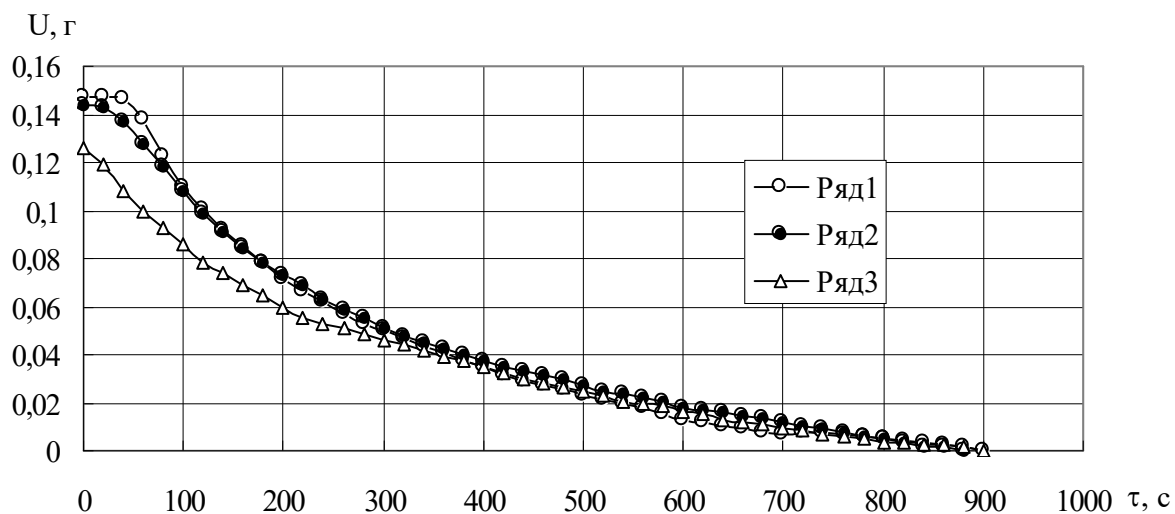


Рис. 3.12. Зміна густини потоку “вологи” під час сушіння чорної фарби:

$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 1\text{ м/с}$ ,  $d = 10 \text{ г/кг}$  сухого повітря.

Ряд 1 - на першій ділянці пластини;

Ряд 2 – на другій ділянці пластини;

Ряд 3 – на третій ділянці пластини.

Одночасно з вимірами густини теплового потоку на тепломасометричному пристрої вимірювалася температура шару фарби і температура теплоносія, що представлена на рис. 3.14. Це дозволило побудувати не тільки залежність  $t = f(\tau)$ , але і  $t = f(W)$  (рис. 3.15), що дозволяє визначити температурний коефіцієнт сушіння  $b$  і число Ребіндера  $Rb$  для аналізу процесу сушіння.

Результати порівняння кривих сушіння, одержаних різними способами, наведені на рис. 3.16 як середньоінтегральні криві сушіння для усієї пластини. Вони практично співпадають для чорної фарби.

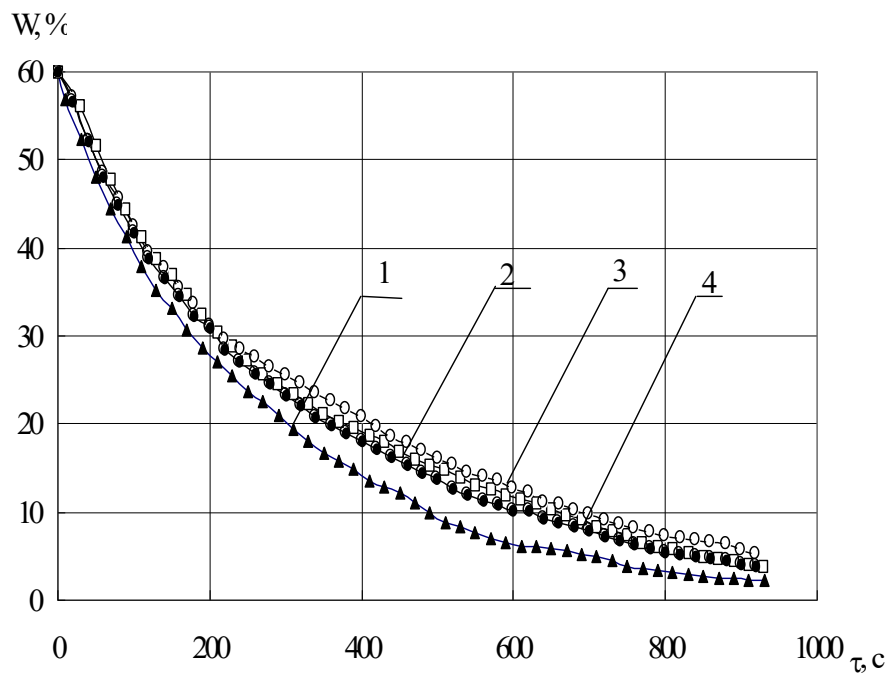


Рис. 3.13. Криві сушіння, одержані за допомогою тепломасометричного пристрою:  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ м/с}$ ,  $d = 10 \text{ г/кг}$  сухого повітря;

- 1 – на першій ділянці пластини,
- 2 – на другій ділянці,
- 3 – на третій ділянці пластини,
- 4 – середньоінтегральна крива сушіння шару фарби.

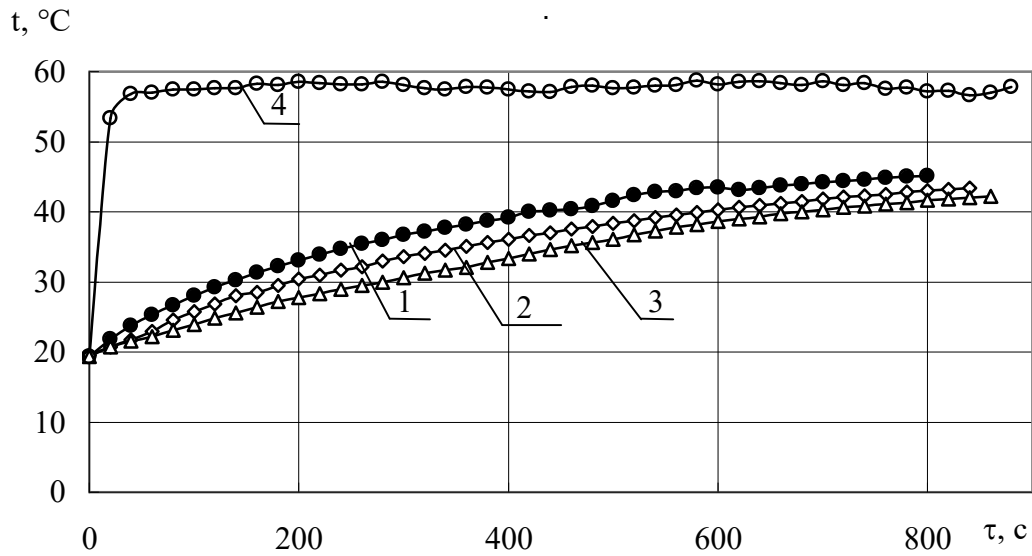


Рис. 3.14. Зміна температури шару чорної фарби під час

сушіння:

$t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 1\text{ м/с}$ ,  $d = 10\text{ г/кг}$  сухого повітря;

1 – на першій ділянці пластини,

2 – на другій ділянці,

3 – на третій ділянці пластини,

4 – температура теплоносія .

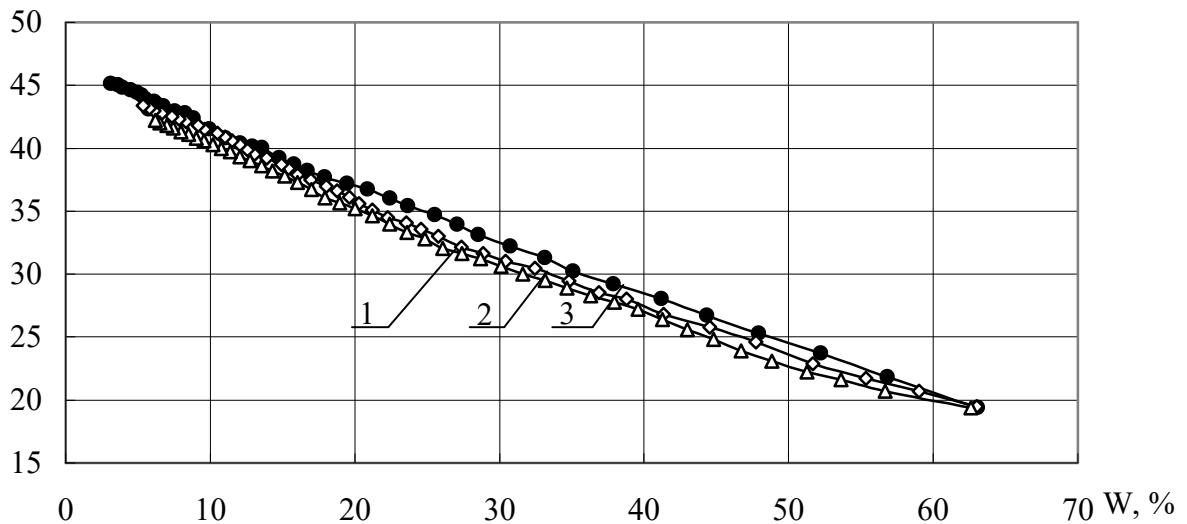


Рис. 3.15. Зміна температури шару чорної фарби під час сушіння:

$t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 1\text{ м/с}$ ,  $d = 10\text{ г/кг}$  сухого повітря;

1 – на першій ділянці пластини,

2 – на другій ділянці,

3 – на третій ділянці пластини,

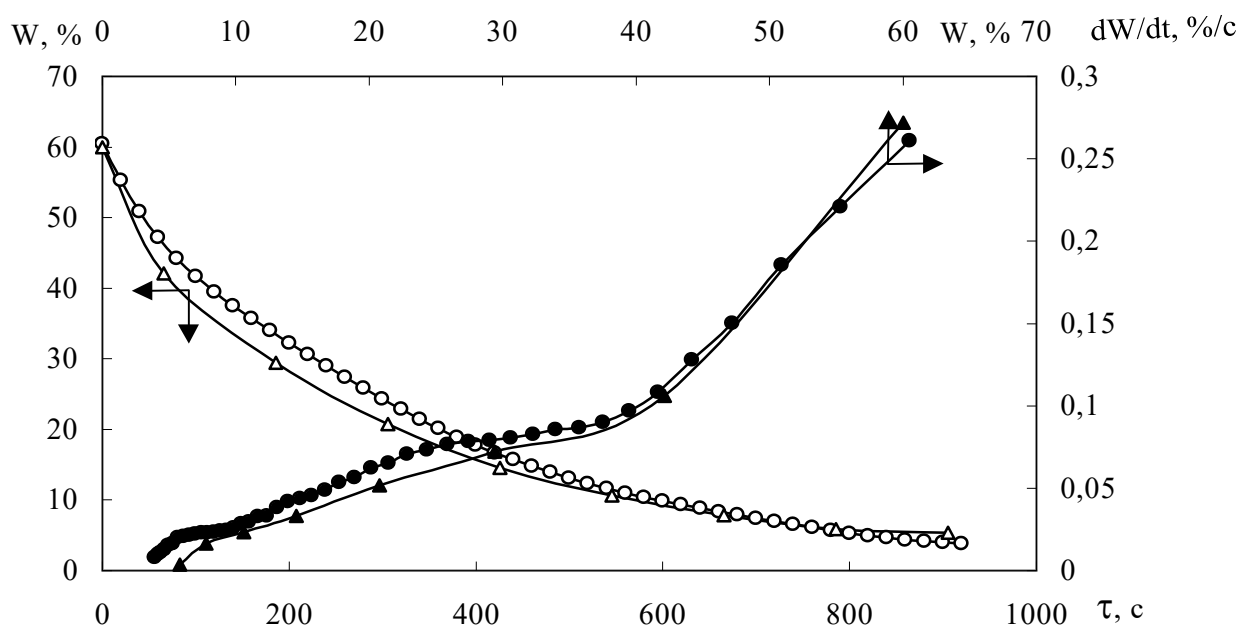


Рис. 3.16. Середньоінтегральні криві сушіння і швидкості сушіння чорної фарби:  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 1\text{ м/с}$ ,  $d = 10\text{ г/кг}$  сухого повітря;

▲ △ - одержані за допомогою терезів;

● ○ - одержані за допомогою тепломасетричного пристрою;

-  $W = f(\tau)$ ; -  $dW/d\tau = f(W)$ .

Як видно з рис. 3.16, процес сушіння надглазурних керамічних фарб протікає в другому періоді. З кривої швидкості сушіння визначені критичні вологовмісти матеріалу  $W_{k1} = 40\%$ ,  $W_{k2} = 27\%$  і  $W_{k3} = 9\%$ .

## ВИСНОВКИ

1. Визначені теплофізичні характеристики надглазурних керамічних фарб та їх критичні температури.

2. Розроблений і застосований тепломасометричний пристрій для дослідження процесів тепломасообміну при сушінні об'єктів малої ваги і тонких покриттів, таких як фарби, лаки.

3. Визначені критичні вологовмісти фарб. Отримані рівняння регресії для тривалості процесу сушіння надглазурних керамічних кольорових фарб і люмінесцентних фарб. Встановлений вплив параметрів теплоносія на кінетику сушіння.

4. Досліджений процес тепломасообміну при сушінні тонких плівок. Встановлена залежність  $Rb = f(W)$ . Аналіз температурного коефіцієнту сушіння і числа Ребіндера дозволив запропонувати оптимальні режими сушіння, які скорочують час сушіння в 2 рази.

5. Підібраний вітчизняний розчинник (в'язуче) для люмінесцентних фарб, що дозволило налагодити вітчизняне виробництво керамічних плиток з люмінесцентним покриттям.

6. Отримані залежності  $\alpha = f(W)$  і  $Nu = f(Re)$ . Показано, що процес сушіння інтенсифікує теплообмін в 1,7 рази.

					<b>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</b>			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Савченко О.Л.			Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.							86	90
Керівник		Недбайло О.М.				91		
Н. Контр.						НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м		
Затверд.		Петренко В.П.						

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. 1988-2000: Рынок керамики в Украине за три года. Обзор по материалам Ассоциации производителей, импортеров и экспортеров керамики. Керамика и сантехника в Украине, 2002. - № 1. - С.12 - 14.
2. Технология керамики и огнеупоров // Под ред. П.П. Будникова. - М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам. 1955. - 699 с.
3. Чикильдин С.А. Художественное оформление гончарных изделий и изразцов. - М.: Гизместпром, 1948. - 11 с.
4. Акунова Л.Ф., Приблуда С.З. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий. - М.: Высшая школа, 1979. - 215 с.
5. Візір В.О., Громовий І.В. Кольорова та металізована кераміка (практичний посібник). К.: "Будівельник", 1973. - 88 с.
6. Ровинская Н.В., Лапицкая Е.В. Жидкое золото и другие препараты для декорирования глазурованных фарфоровых и стеклянных изделий // Стекло и керамика. - 1998. - №3. - С.33.
7. Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. - К.: Вища школа, 1990. - 399 с.
8. Химическая технология керамики и огнеупоров // Под ред. П.П. Будникова. - М.: Издательство литературы по строительству, 1972. - 552 с.
9. Булавин И.А. Производство керамических плиток. - М.: Промстойиздат, 1949. - 219 с.
10. Строительная керамика. Справочник // Под ред. Е.Л.Рохваргера. - М.: Стройиздат, 1976. - 493 с.
11. Августинник А.И. Керамика. - М.: Промстойиздат, 1957. - 319 с.

					<b>00МКР144ОП ТЕЕТ 003.004 ПЗ</b>			
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Савченко О.Л.			Підвищення енергоефективності технології термооброблення декорованих глазурованих керамічних плиток	Літ.	Арк.	Акрушів
Перевір.							87	90
Керівник		Недбайло О.М.				92		
Н. Контр.						НУХТ. Каф. ТЕХТ, гр. ЗТЕ-2-5м		
Затверд.		Петренко В.П.						

12. Longlife luminescent technology. Проспект компанії Shenzhen Longlife luminescent technology. - 6 с. <http://www.longlifeluminescent.com>.
13. <http://www.lumin.com.cn/doce/cpjs1.htm> – 5 р.
14. dmc<sup>2</sup> Degussa Metals Catalysts Cerdec AG Performance Pigments and Colors Division Gutleustrabe 215 // [www.dmc-2.de](http://www.dmc-2.de) – 10 р.
15. <http://www.ferro.com>.
16. <http://www.zschimmer&schwarz.com>.
17. <http://www.heraeus.com>.
18. Варгафтик Н.Б.Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. – 720 с.
19. Лыков А.В. Теория сушки. - М.: Энергия, 1968. - 470 с.
20. Лурье М.Ю. Сушильное дело. — М.: Госэнергоиздат, 1948. - 241 с.
21. Чижский А.Ф. Сушка керамических материалов и изделий.М.: Стройиздат, 1971. - 176 с.
22. Солдатов Г.А. Исследование процесса сушки керамических плиток инфракрасными лучами и разработка рациональной конструкции радиационных сушил. Дис. канд. техн. наук № 350 / Харьковский политехн. ин-т. - Харьков, 1968. - 128 с.
23. Сушка керамических стройматериалов пластического формования / И.М. Пиевский, В.В. Гречина, Г.Д. Назаренко, А.И. Степанова. - К.: Наукова думка. - 1985. - 144 с.
24. Микроволновая технология сушки керамических материалов / Крупа А.А., Ильченко М.Е., Михайленко В.А., Макогон В.А. // Стекло и керамика, 1993, № 1, С. 21-23.
25. Роговой М.И. Теплотехническое оборудование керамических заводов. М.: Стройиздат, 1983. - 367 с.
26. Dryers. Accessories. Проспект фирмы "КЕМАС" (Италия) 2001. - 8 с.
27. [mhtml:file:\Bosio.mht!http://www.bosio.si/emain/about.htm](http://www.bosio.si/emain/about.htm).
28. Грум-Гржимайло О.С., Квятковская К.К. Контакт между глазурью и керамикой при скоростном обжиге // Стекло и керамика, 1980. - № 9. - С. 14 - 16.

29. Французова И.Г. Общая технология производства фарфоровых и фаянсовых изделий бытового назначения. - М.: Высшая школа, 1991. - 192 с.

30. Ким Н.Е. Разработка и исследование легкоплавких глазурей для облицовочных плиток при скоростных режимах обжига в роликовых печах. Автореф. дис. канд. техн. наук. 05.17.11 / ГИС. - М., 1976. - 25 с.

31. Тюрн Э.Ю. Синтез, исследование тонкой микроструктуры и свойств ликвирующих и ситалльных глазурей и внедрение их в производство майолики. Автореф. дис. канд. техн. наук 05.17.11 / Ленинградский технологический ин-т. - Л., 1976. -25 с.

32. Финкель В.А. Влияние режима обжига на свойства керамической основы и качество глазурного покрытия плиток для внутренней облицовки стен. Автореф. дис. канд. техн. наук 05.17.11 / ВНИИстром им.П.П.Будникова. - Красково, 1983. -19 с.

33. Щукина Л.П. Легкоплавкие стеклокристаллические покрытия по керамике скоростного обжига на основе системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : Дис. канд. техн. наук. 05.17.11/ Харк. держ. політехн. унів. - Харків, 1999. - 215 с.

34. Грум-Гржимайло О.С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного режима обжига. Автореф. дис. д-ра техн. наук. - 05.17.11 / ГИС. - М., 1988. - 20 с.

35. Мороз И.Я. Фарфор, фаянс, майолика. - К.: Техніка, 1975. - 352 с.

36. Kilns. Accessories. Проспект фірми "КЕМАС" (Італія) 2001. - 18 с.

37. Снежкін Ю.Ф., Боряк Л.А., Рева В.І. Аналіз стану виробництва глазурованих декорованих керамічних плиток / Деп. в ДНТБ України 5.05.2002, № 59-Ук 2003 // ВИНІТИ РАН №6(376), № б/о 35.

38. Приборы для теплофизических измерений. Каталог. - К.: Час, 1991. - 54 с.

39. Федоров В.Г. Основы тепломассометрии. – К.: Вища школа, 1987. – 240с

40. Дериватограф системы Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Ердеи. Теоретические основы. - Будапешт: Венгерский оптический завод, 1974. - 146 с.
41. Топор Н.Д., Огородникова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
42. Берг Л.Г. Введение в термографию. Второе дополнительное издание. – М.:Наука, 1969. – 395 с.
43. Иванов В.П., Касатов Б.К., Красивина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.