



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77109 (13) C2

(51) МПК

C04B 33/24 (2006.01)

C04B 33/28 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) КЕРАМІЧНА МАСА

1

(21) a200502798

(22) 28.03.2005

(24) 16.10.2006

(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.

(72) Чеберко Андрій Іванович, Кривоносова Ніна
Тимофіївна, Молчанович Тамара Михайлівна(73) Чеберко Андрій Іванович, Кривоносова Ніна
Тимофіївна, Молчанович Тамара Михайлівна

(56) UA 31981, A, 16.06.2001

UA 40033, A, 16.07.2001

UA 63245, A, 15.01.2004

SU 1008195, A, 30.03.1983

SU 1178734, A, 15.09.1985

SU 1057470, A, 30.11.1983

SU 1350156, A1, 07.11.1987

RU 2167121, C2, 20.05.2001

DE 10145537, A, 10.04.2003

EP 0360547, A, 28.03.1990

SU 698955, 25.11.1979

SU 1063797, A, 30.12.1983

RU 2167122, C2, 20.05.2001

RU 2136627, C1, 10.09.1999

2

US 4352890, 05.10.1982

EP 0090094, A1, 05.10.1983

(57) Керамічна маса для виробництва санітарних
керамічних виробів, що містить глину, каолін, ква-
рцовий пісок та топник, яка **відрізняється** тим, що
вона як топник містить лужний (первинний) каолін
Катеринівського родовища, новополтавський гра-
ніт та польовий шпат при такому співвідношенні
компонентів, мас. %:

пологівська глина ПЛГ-С	19-24
веселовська глина «Керамік-Веско»	5-6
пологівський каолін відбірний (пер- винний) ПЛК-О	7,7-14
проснянівський каолін (вторинний) КФН-2	6-7
катеринівський каолін (первинний) лужний	16-20
новополтавський граніт	8,3-11
польовий шпат флотаційний ПШФ	13-14
авдіївський кварцовий пісок	7,5-9
череп-бій	6,0.

Винахід відноситься до галузі виробництва бу-
дівельних матеріалів, зокрема для виготовлення
санітарних керамічних виробів з фарфорових мас
методом лиття в гіпсових формах.

Традиційно виготовлення санітарних кераміч-
них виробів засноване на приготуванні шлікерної
керамічної маси, яка містить в собі такі сировинні
матеріали як глина, каолін, топники, кварцовий
пісок, електроліти, що вводяться понад 100 % (рід-
ке скло, кальцинована сода, вуглелужний реагент
(ВЛР), гідрат окису барію) з подальшим оформ-
ленням виробів методом лиття в гіпсових формах,
сушки, глазування і випалення. («Технологія кера-
міки і вогнетривів» П.П.Будников, А. С. Бережний і
ін. Держбудвидав, 1962 р., стор. 672).

Від виконання технологічних операцій по при-
готуванню шлікера, таких як розробка оптимальної
керамічної маси, співвідношення компонентів, до-
слідження мінералогічного, хімічного і грануломет-
ричного складу вихідної сировини, умов їх змішу-

вання і помелу, оптимального введення електролі-
тів залежить якість шлікера, що безпосередньо
впливає на наступні технологічні операції, такі як
сушка, глазування, випалення і визначає фізико-
хімічні властивості готових виробів і їх якість. Го-
ловну роль у виробництві санітарних керамічних
виробів відіграють технологічні показники сиро-
винних матеріалів, такі як пластичність, дисперс-
ність, литтєві властивості глинистих компонентів,
мінералогічний склад топників і певний вміст в них
лужних оксидів K_2O і Na_2O .

При виробництві санітарних керамічних виро-
бів відома керамічна маса, яка містить глини, пер-
винні та вторинні, каоліни, пегматит, кварцовий
пісок складуючого складу, мас. %: глина ново райсь-
ка - 7,0; глина веселовська - 10,0; глина латненсь-
ка - 3,0; каолін глуховецький мокрого збагачення -
16,0; каолін глуховецький сухого збагачення - 4,0;
каолін новоселівський - 8,0; пегматит чупінський -
20,0; кварцовий пісок - 22,0; фарфоровий череп-

(13) C2

(11) 77109

(19) UA

бій - 10,0 (ВНДІЕСМ науково-технічний збірник "Керамічна промисловість", серія 5, вип. I - 1980 р., стр. 12). Ця керамічна маса містить в собі 48 % глинистих компонентів і 52 % спіснювальних матеріалів, що сприятливо впливає на швидкість набору керамічної маси на гіпсовій поверхні в процесі лиття. Позитивним в даній керамічній масі є і те, що вона містить первинний новоселівський каолін незбагачений, який не містить в собі ні розріджуючих, ні коагулюючих добавок, що істотно впливають на розрідження шлікера. Проте через його мінералогічний і гран склад вводиться в керамічну масу більше 6-8 % не рекомендується, оскільки він сприяє появі такого дефекту на виробках, як трещинуватість. Крім того, новоселівський каолін містить до 10-15 % вільного глинозему у формі гідроаргилліта, що негативно впливає на спікливість черепка.

Як негативне в даній масі можна відзначити те, що вона є досить високовогнетривою, малоекономічною за рахунок вживання такої сировини як глуховецький каолін мокрого збагачення і особливо каолін глуховецький сухого збагачення, привезений здалека чупінський пегматит (Кольський півострів, Р.Ф.), латненська глина високовогнетривка (Воронежська обл., Р.Ф.). Новорайська глина значно відрізняється від традиційно вживаних веселовських глин по мінералогічному складу, маючи в 2-3 рази менший ендотермічний ефект по диференціально-термічному аналізу (ДТА) при 900-1000°C, що суттєво впливає на формування черепка при випаленні.

Найбільш близькою по складу за технічною суттю є керамічна маса для виробництва санітарних керамічних виробів із застосуванням глин, каолінів, кварцового піску, як топники - перліту і склобою такого складу, мас. %: глина - 20-25; каолін - 20-30; кварцовий пісок - 10-24; перліт-10-20; склобій-6-20 (А.С. СССР № 698955 пл. СО 4В 33/24 ГрузНІІстром). У даній масі застосовується основна традиційна сировина: глини Веселовського родовища, каоліни Глуховецького родовища, а як заміник дорогого привезеного здалека топника - перліт Арагацького родовища і склобій як місцева сировина.

Позитивним в даній керамічній масі є те, що виключене вживання привезеного здалека топника - пегматита Чупінського родовища, а також наявний досить широкий діапазон вживання вихідних компонентів, що дозволяє зробити більш спіснену або пластичнішу масу при виробничій необхідності.

Проте, вживання таких традиційних топників, як перліт і склобій, не є оптимальним варіантом для виробництва санітарних керамічних виробів.

Так, при введенні перліту потрібен спеціально розроблений режим випалу і ретельне дотримання всіх фазових температурних змін його при випаленні, оскільки перліт при певних температурних режимах (900-1000°C) спучується, що сприяє розпушуванню маси, зниженню механічних показників обпалених виробів і підвищенню таких дефектів на них як посічки та поява тріщин.

Склобій має вузький інтервал спікливості (100-150°C), що ускладнює процес випалу і створює в структурі черепка завищену кількість склофази, що

сприяє крихкості черепка і наявності такого дефекту як «холодний тріск».

У основу винаходу встановлено завдання з метою зниження температури випалювання і підвищення фізико-технічних властивостей (усадка, механічна міцність, деформація) розробити таку керамічну масу для виробництва санітарних керамічних виробів, в якій введення нових нетрадиційних компонентів природної сировини і їх співвідношення забезпечить процес регулювання фазового, хімічного складів, інших технологічних факторів, стабільний процес виробництва при зниженні його втрат і витрат на виготовлення виробів.

Поставлене завдання вирішується тим, що керамічна маса, що містить традиційні сировинні матеріали, такі як глина, каолін, топник і кварцовий пісок, містить в собі первинний лужний каолін Катеринівського родовища Донецької області як заміник польово шпатової сировини при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

Полозська глина ПЛГ-С	19,0-24,0
Веселовська глина «Керамік-Веско»	5,00-6,0
Полозський каолін відбірний (первинний) ПЛК-0	7,70-14,0
Просяновський каолін (вторинний) КФН-2	6,00-7,0
Катеринівський каолін (первинний) лужний	16,0-20,0
Новополтавський граніт	8,30-11,0
Польовий шпат флотаційний ПШФ	13,0-14,5
Авдіївський кварцовий пісок	7,50-9,0
Череп-бій	6,00-6,0

Від керамічної маси прототипу дана маса відрізняється тим, що вона містить природний незбагачений первинний лужний каолін Катеринівського родовища як сировину (значно економічніше за вартістю від раніше вживаних топників) що містить в собі достатню кількість топників у вигляді лужних оксидів K_2O і Na_2O , а також каолін і кварцовий пісок.

Лише сукупність всіх позитивних ознак при вживанні лужного каоліну, що заявляється, дозволяє досягти результатів згідно поставленого завдання. Склад лужних каолінів представлений як багатоконпонентний із вмістом мінералів кварцу, польового шпату, каолініту і незначним вмістом слюдяних мінералів.

Мінералогічний склад катеринівського лужного каоліну %:

каолінит	27,0
кварц	35,0
мікроклін	36,0
інші	2,00

Кварцові зерна мають неправильну окатану і куто-окатану форму з звивистими контурами, звичайні оптичні властивості. Польові шпати представлені мікрокліном із характерною спайністю і двійниками. Слюдяні мінерали представлені мусковітом і біотитом. У глинистій складовій частині каоліну переважає каолінит і зрідка монтморілоніт. Каолінит має високу ступінь впорядкованості і кристалічності мінералу, що сприятливо впливає на технологічні властивості керамічної маси. У луж-

ному каоліні кварц-польовошпатової сировини міститься від 77,6 % до 81,2 % (середнє 79,5 %), інше - каолін.

Із зменшенням зерна кварц-польовошпатової частини лужного каоліну вміст SiO_2 зменшується, вміст Al_2O_3 зростає, сума $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ росте. Тобто при відсортуванні крупної фракції лужного каоліну Катеринівського родовища (приблизно до 1,0-0,5 мм) виходить якісна сировина із сумою лугів до 12 %, що є чудовим топником в порівнянні з чупінським пегматитом, перлітом і склобом, представленими в керамічних масах вищеописаних, в тому числі - прототипі.

Хімічний склад первинного лужного каоліна %:	
SiO_2	70-75
Al_2O_3	14-19
Fe_2O_3	0,3-0,4
TiO_2	0,2-0,3
CaO	0,3-0,5
MgO	0,2
K_2O	6-7
Na_2O	0,1-0,3
в.п.п.	3,5

По хімічному складу лужний каолін є цілком прийнятним для виробництва санітарних керамічних виробів з фарфорових мас за наявності незначного вмісту оксидів заліза (0,3-0,4 %) і титана (0,2-0,3 %). Основною перевагою даного первинного каоліну є значний вміст в ньому калієвого польового шпату (за наявності K_2O 6-7 %). Каліє-

вий польовий шпат сприяє більшій механічній міцності, кращій термостійкості, ніж натрієвий. Оксид калію з польового шпату збільшує інтервал спікання і додає високу в'язкість розплаву. Калієві польові шпати в розплавленому стані володіють майже на порядок більшою в'язкістю, ніж натрієві, забезпечуючи тому кращу стійкість керамічних виробів проти деформуючих зусиль при випалі. Оксиди натрію і кальцію також сприяють зниженню температури плавлення, але зменшують як інтервал спікання, так і в'язкість системи, що сприяє деформації виробів. Наявність такого співвідношення легкоплавких оксидів сприяє більш швидкому процесу евтектики, а також зниженню температури випалу.

Із застосуванням катеринівського лужного каоліну значно підвищилися основні технологічні показники шлікера, напівфабрикату і готової продукції. Так, пластичність маси підвищилася з 8,8 до 9. За рахунок кращої спіклівості маси підвищилася вогняна усадка з 7,1 % до 7,5 %, повна усадка з 9,7 % до 10,2 %, механічна міцність підвищилася з 5,18 МПа до 5,67 МПа, деформація знизилася з 10,5 мм до 8 мм.

Згідно рецептури керамічної маси у вказаних співвідношеннях вихідних компонентів досягаються найбільш високі технологічні показники і параметри, такі як пластичність, набір черепка при литті, вогняна і повна усадки, механічна міцність, деформація.

Таблиця

Хімічний аналіз шлікера

шлікер	П.п.п.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	$\text{Na}_2\text{O}^+\text{K}_2\text{O}$
експериментальний	6,91	64,45	22,58	0,81	0,61	0,61	0,34	1,83	2,25	4,08
заводський	5,92	64,8	22,48	0,82	0,6	0,67	0,29	2,32	2,11	4,43

Згідно хімічного аналізу шлікера, при більшій спіклівості підвищилися втрати при опалюванні (в.п.о.), змінилося співвідношення Na_2O і K_2O , що дозволило при меншому утриманні спільної кількості лугів підвищити спіклівість та зменшити температуру випалення..

У запропонованій керамічній масі розроблено оптимальне співвідношення компонентів, що входять до складу, так при підвищенні вмісту глинистих компонентів подовжується набір черепка на гіпсовій поверхні при литті, збільшується деформація. При збільшенні каоліну в глинистій складовій підвищується тугоплавкість маси. При збільшенні твердих матеріалів прискорюється сушка виробів і підвищується їх схильність до появи тріщин, знижується механічна міцність сирцю. Збільшення кварцового піску в твердій частині маси знижує механічну міцність виробів, як в сирому, так і в випаленому вигляді, змінюючи фазовий склад випаленої маси за рахунок зниження муліту і підвищення склофазу (крихка маса).

Суть технічного рішення, що заявляється, пояснюється на кількості прикладів:

Використовували:

Пологівську глину	ТУ У-322-7-
ПЛГ-С,	00190503-121-96
Веселовську глину «Керамік-Веско»,	ТУ У 21-533-2001
Пологівській каолін (первинний) ПЛК-0,	ТУ У - 322-7-
Просяновській каолін (вторинний) КФН-2,	00190503
Катеринівській каолін (первинний) лужний,	ТУ У 21-533-2001
Польовий шпат флотацийний ПШФ-0,2-17,	ТУ У 14.2-
Новополтавській граніт,	32147675-001-2004
Авдєєвській кварцовий пісок	ТУ 952814-2002
Череп-бій.	ДСТУ Б.В.2.7-75-98
	ГОСТ 22551-77

Таблиця 2

компоненти, властивості	ВМІСТ КОМПОНЕНТІВ, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Прототип
глина ПЛГ-С	19,0	19,0	19,0	19,0	19,5	21,0	24,0	23,0	24,0	
«Керамік-Веско»	5,0	5,0	5,0	5,5	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	
каолін ПЛК-0	14,0	14,0	14,0	13,5	13,0	11,5	8,5	8,0	7,7	
каолін КФН-2	7,0	7,0	6,5	6,0	5,5	6,0	7,0	7,0	6,0	30,0
Катеринівський лужний каолін	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	
новополтавський граніт	11,0	10,0	10,0	10,5	10,5	10,0	9,0	8,5	8,3	
польовий шпат ПШФ	13,0	13,5	13,5	13,0	13,5	13,5	14,5	14,5	14,5	
кварцовий пісок	9,0	9,0	9,0	9,0	8,5	8,0	6,0	7,0	7,5	18,0
череп-бій	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	10,0
арагацький перліт	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,0
склобій	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0
веселовська глина	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0
температура випалення °С	1235	1235	1235	1235	1235	1235	1235	1235	1235	1250
механ. міцність випалених виробів, МПа	5,18	5,23	5,31	5,36	5,40	5,40	5,48	5,53	5,67	4,48
деформація, мм	10,5	10,3	10,44	10,0	9,61	9,5	9,28	8,75	8,20	11,2
водопоглинання %	0,5	0,45	0,43	0,41	0,39	0,35	0,32	0,27	0,17	0,3
Термостійкість (теплозміни)	3	3	3	3	4	4	4	4	4	3

Шлікерну масу готували методом роздільного помелу: тверді матеріали (кварцовий пісок, граніт, польовий шпат і катеринівський лужний каолін) в кульовому млині. Глинисті матеріали (глини) розпускали в турборозчиннику. Помел твердих матеріалів із введенням до 3-5 % глинистих матеріалів з метою виключення осадження маси і 50 % від загальної кількості електролітів, проводили протягом 16-18 ч до залишку на ситі 0063 не більше 1,0 %. Глинисті матеріали розпускали протягом 3-4 ч в турборозчиннику із введенням інших 50 % електролітів при вологості 38-40 %. Суспензію неплас-тичних і глинистих матеріалів зливали в місткість з пропелерною мішалкою для активного перемішування, куди подавали для розпуску каолін з кар'єрною вологістю 15-20 %. Тонина помелу готового шлікера не перевищувала 2,5-3,0 % у вигляді залишку на ситі № 0063. В'язкість шлікера перевірялася на віскозиметре Галленкампа, при необхідності коректувалася рідким склом.

Загальна кількість тих, що вводяться понад 100 %, електролітів, у вигляді рідкого скла, кальцинованої соди, гідрату окислу барію і ВЛР, складала 0,34-0,36 %.

Витримка шлікера перед заливкою складала 3 дні. Основні технологічні параметри шлікера:

вологість	30-31 %
щільність	1,770-1,780 г/см ³
в'язкість	278-290°
тіксотропія через 1 хв.	10-20°
тіксотропія через 5 хв.	30-45°
коефіцієнт загуснення	1,6-2,2
pH	8,5-9,0.

Литво санітарних керамічних виробів проводилося на механізованих стендах в гіпсових формах з подачею шлікера самотпливом з напірних бачків і зливом надлишкового шлікера під малим тиском. Заливка і виїмка виробів проводилися в один день. Сушіння виробів проводили в камерній сушильні при температурі 70°C. Після сушіння вироби піддавалися газовому контролю і глазурувалися методом пульверизації. Обпалювалися вироби в тунельній електричній печі при температурі 1235°C.

У таблиці 2 представлені результати дослідних керамічних мас і їх якісні показники.

Як видно із результатів, керамічна маса, яка пропонується, на основі лужного каоліну Катеринівського родовища в порівнянні з відомою масою, дозволяє знизити температуру випалу і підвищити такі фізико-технічні властивості, як механічна міцність випалених виробів, термостійкість, знизити водопоглинання виробів і деформацію.