



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36981 (13) A

(51) 6 C04B33/24, C04B33/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

(21) 2000031273

(22) 03.03.2000

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Чеберко Андрій Іванович, Кривоносова Ніна
Тимофіївна(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІ-
ДАЛЬНІСТЮ "ДНІПРОКЕРАМІКА"

(57) 1. Спосіб виготовлення керамічних виробів, що включає операції приготування шлікерної суспензії шляхом роздільного мокрого помолу непластичних і глинистих компонентів керамічної маси, що містить глину, каолін, топник, кварцевий пісок та череп-бій випалених виробів, який **відрізняється** тим, що в якості топника вводять граніт Шевченківського родовища при такому співвідношенні компонентів, мас. %: глина 20,5-26,0; каолін 22,0-25,0; граніт Шевченківського родовища 39,0-

42,0; кварцевий пісок 5,0-7,0; череп-бій випалених виробів 4,0-6,0.

2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що в якості глини та коаліну вводять пологські глини та каоліни при такому співвідношенні компонентів, мас. % :

пологський каолін відбірний, ПЛК-0	6,0-7,0;
пологський каолін I сорту, ПЛК-1	12,0-4,0;
просянівський каолін, КС	4,0-5,0;
пологська глина II сорту, ПЛГ-2	5,5-7,5;
пологська глина III сорту, ПЛГ-3	11,0-13,5;
дружківська глина	4,0-5,0;
Граніт Шевченківського родовища	39,0-42,0;
кварцевий пісок	5,0-7,0;
череп-бій випалених виробів	4,0-6,0.

3. Спосіб по п.п. 1, 2, який **відрізняється** тим, що помол непластичних матеріалів здійснюють з додаванням 10 мас. % глини від загальної її кількості при вологості суспензії 28-30%.

Винахід відноситься до технології виробництва будівельних матеріалів, переважно санітарних керамічних виробів методом лиття і може бути використаний в будівельній індустрії.

Традиційно спосіб виробництва керамічних санітарних виробів включає операції приготування литтєвої фарфорової маси-шлікеру, що містить глину, каолін, топник, спріснювач та різні домішки, лиття виробів в гіпсові форми, сушку, глазурування та випал (Технологія кераміки та вогнетривів, П.Л. Будніков, А.С. Бережний, І.А. Булавін та ін., 3-тє видання. - М.: Держбудвидав, 1962 р.).

Від технологічних операцій по приготуванню шлікера, таких як підбір компонентів, їх співвідношення, мінералогії, хімічного, гранулометричного складу, умов помолу, змішування та інших залежить якість шлікеру, що безпосередньо впливає на послідові технологічні операції (лиття, сушку, випал) та визначає якість і фізико-механічні властивості виробів.

Так відомий спосіб виготовлення керамічних виробів побутового і технічного фарфору, санітарної кераміки по існуючій технології з введенням в шлікер в якості топняка модифікованого флюса на основі вивержених гірських порід. Флюс отримують із суміші тонкого помолу польових шпатів і (або)

порід, що містять польові шпати, попереднім спіканням підготовленої сировини подрібнення, помол, корегування хімічного складу до відповідного співвідношення оксидів калію та натрію (Патент ГДР 218438, C04B 33/24, 1961 р.)

Введення в керамічну масу модифікованого флюса з певним співвідношенням $K_2O : Na_2O = 0,6-1,4$ сприяє утворенню в процесі випалу гомогенної сполуки типу анортотлазу, $(Na, K), AlSi_2O_3$, тим самим сприяючи рівномірності спікання черепа та зменшенню водопоглинання.

Така технологія дуже складна, енергозатратна, що робить вироби не конкурентноздатними по ціні.

Найбільш близьким за технічною суттю є описаний спосіб виготовлення керамічних виробів, переважно санітарно-технічних, що включає операції приготування шлікерної суспензії шляхом роздільного мокрого помолу непластичних і глинистих компонентів керамічної маси, що містять глину, каолін, топник, пісок та череп-бій випалених виробів, з введенням в якості топника пегматиту при співвідношенні керамічної маси, мас. % : глина легкоплавка 8-12, глина вогнетривка 8-12, каолін 28-30, пегматит 22-25, кварцовий пісок 20-21, череп-бій 5-7. При помолі непластичних компонентів в їх

суміш додається 20% глини. (Опублікована заявка на патент Росії 94011816, С04В 33/24, оп. 27.12.96 р., бюл. 36). Введення в керамічну масу пегматиту сприяє утворенню при випалі більш однорідної склоподібної фази завдяки різноманітності мінералогічного складу (польовий шпат, біотит, мусковіт та ін.), що, в свою чергу, сприяє утворенню фарфорового черепа при нижчій температурі випалу (1220-1230 °С) з низьким водопоглинанням (0,1-0,2). Роздільний мокрий помол непластичних і глинистих компонентів зменшує енергетичні затрати, а введення 20% глини в суміш непластичних при їх помолі робить часточки непластичних компонентів більш підготовленими до подальшого змішування з глинястими компонентами.

Недоліком відомого технічного рішення є обмежена сировинна база, тому що якісні пегматити привозні і дорогі (Чупинський, Кондопжський-Кольський п-ів, Росія, Білогорський - Казахстан і інші), наприклад пегматит Єлисейський, мають нестабільний хімічний склад, що приводить до нерівномірності спікання фарфорового черепа (водопоглинання від 0,2 до 1,8 %), чому сприяє утворення при випалі черепа кристалічної фази кристобаліту. Це веде до виникнення дефекту готових виробів "холодний тріск". Значна кількість кварцевого піска також негативно впливає на фізико-хімічні перетворення при випалі. При мокрому помолі непластичних компонентів додаванням 20% глини збільшується енергозатрати на помол, крім того, не враховуються інші умови помолу, наприклад вологість суміші при помолі, що також впливає на якість шлікеру.

В основу винаходу покладено завдання створити такий спосіб виготовлення керамічних виробів, який завдяки введенню в керамічну масу в якості плавня нової, місцевої сировини та поліпшеним умовам помолу непластичних матеріалів дозволив би забезпечити однорідність шлікерної суспензії та склоподібної фази при випалі і за рахунок цього підвищити рівномірність спікання, зменшити водопоглинання без підвищення температури випалу та знизити собівартість виробів.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі виготовлення керамічних виробів, що включає операції приготування шлікерної суспензії шляхом роздільного мокрого помолу непластичних і глинистих компонентів керамічної маси, що містить глину, каолін, топник, кварцевий пісок та череп-бій видалених виробів, відповідно до винаходу в якості топника вводять граніт Шевченківського родовища при такому співвідношенні компонентів, мас. %: глина 20,5-26,0, каолін 22,0-25,0, граніт Шевченківського родовища 39,0-42,0, кварцевий пісок 5,0-7,0, череп-бій видалених виробів 4,0-6,0.

В якості глини та каоліну в керамічну масу вводять пологський глини та каолін при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

пологський каолін відбірний, ПЛК - 0	6,0-7,0;
пологський каолін першого сорту, ПЛК-1	12,0-14,0;
просянівський каолін, КС	4,0-5,0;
пологська глина другого сорту, ПЛГ-2	5,5-7,5;
пологська глина третього сорту, ПЛГ-3	11,0-13,5;
дружківська глина	4,0-5,0;

граніт Шевченківського родовища	39,0-42,0;
кварцевий пісок	5,0-7,0;
череп-бій видалених виробів	4,0-6,0.

Помол непластичних матеріалів здійснюють з додаванням 10 мас. % глини від загальної її кількості при вологості суспензії 28-30%.

Спосіб, що розглядається, відрізняється від прототипу введенням нового топника, використанням місцевої сировини та поліпшеними умовами помолу непластичних матеріалів.

Тільки вся сукупність признаков дозволяє досягти зазначеного результату.

Розглянемо хімічні та фізичні процеси утворення фарфорового черепа при випалі санітарних керамічних виробів. При вивалі спочатку іде відбір хімічно зв'язаної води з каоліну, потім розклад його на Al_2O_3 і SiO_2 , які поступово розчиняються в склоподібне розм'якшеному топнику - польовошпатних породах. При дальшому підвищенні температури топник розчиняє в підвищенні кількості крупнокристалічний кварц. По мірі того, як склоподібна фаза збагачується діоксидом кремнію, з неї утворюється мулліт ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) при температурі 1200°C. Тому фарфоровий череп складається із склоподібної основної маси, яка пронизана тісно спленими між собою голковидними кристалами мулліту і зернами кварцу, що залишилися нерозчинними. Тому від мінералогічного і хімічного складу топника, а також стану поверхні, гранулометрії часточок речовин, що приймають участь в утворенні склоподібної фази, залежить температура випалу, гомогенність, рівномірність спікання черепа, його щільність (водопоглинання), тріщиностійкість та інше.

Введення в якості плавня Шевченківського граніту забезпечує оптимальний хіміко-мінералогічний склад топника в відповідній пропорції з іншими компонентами маси, що сприяє однорідності склоподібної фази та рівномірності спікання при випалі.

Введення також місцевих глин та каолінів зменшує собівартість виробів і сприяє мінералізації литтєвої маси.

Мокрий помол непластичних компонентів з додаванням 10 мас. % глини від загальної її кількості при вологості 28-30% поліпшує умови помолу за рахунок створення оптимальних співвідношень непластичних і глини для одержання однорідної суспензії, що сприяє однорідності шлікерної суспензії в цілому.

Граніт Шевченківського родовища відноситься до апліт-пегматоїдних гранітів і являє собою середньозернисту породу від жовтуватого-рожевого до рожевого кольору з розміром зерен 0,1-5 мм. Мінеральний склад Шевченківського граніту, мас. %: мікроклин 40-60, плагіоклаз 20-45, кварц 30-35, біотит 5, серіцит І. Плагіоклаз представлений альбітом, анортитом та олігоклазом (проміжна сполука між альбітом та анортитом). Мікроклин являє собою калієвий польовий шпат, біотит - також мінерал класу силікатів, серіцит являється слюдою, різновидність мусковіта. Акцесорні мінерали представлені апатитом.

Введення граніту Шевченківського родовища в кількості 39-42 мас. %: дозволяє значно зменшити кількість кварцевого піску, що вводиться в масу, сприяючи однорідності фізико-хімічних перетво-

рень при випалі, так як при помолі граніт і пісок ведуть себе по-різному (граніт при помолі руйнується як хрупкі тіла, а пісок має уже зруйновані природою часточки). Граніт Шевченківського родовища виступає і топником, і опріснювачем. Хімічний склад граніту Шевченківського родовища в порівнянні з іншими топниками приведено в таблицях 1, 2.

Як видно з наведених даних, спостерігається збільшення кількості лужних та лужноземельних оксидів в порівнянні з Єлісєєвським пегматитом. Завдяки цьому в процесі випалу утворюється розплав підвищеної в'язкості. В такому розплаві спостерігається підвищена розчинність зерен кварцу, склоподібна фаза топника швидше насичується кремнеземом і прискорюється утворення муллиту, а мінералогічний склад сприяє проведенню процесу випаді при температурі 1200-1230°C.

Петрографічний аналіз граніту показав, що порода складена переважно ізометричними зернами плагіоклазу, мікрокліну та кварцу. При помолі порода руйнується як хрупкі тіла, на поверхні зерен в результаті подрібнення виникають механічні деформації у вигляді численних зім'ятих ділянок кристалів, різних по розміру, формі, що залежить від структури, мінералогічного складу та умов помолу. При помолі створюються на поверхневому шарі часточок деформаційні напруги, що впливає на їх реакційну здатність. Як уявляє заявник, при мокрому помолі непластичних матеріалів з додаванням глини високодисперсні часточки глини оточують часточки непластичних матеріалів, створюючи умови іонообміну між деформованою кристалічною решіткою поверхневого шару часточок граніту, кварцу та катіонами, адсорбованими глиною, що зменшує деформаційну напругу на поверхні часточок непластичних матеріалів, поліпшуючи їх реакційну здатність. Як встановлено експериментально, при додаванні 10 мас. % глини від загальної її кількості створюється певне оптимальне співвідношення часточок непластичні матеріали - глина, утворюючи суспензію, в якій часточки непластичних матеріалів знаходяться в завислому стані, а вологість суспензії 28-30% забезпечує таку щільність часточок між собою, що не порушує безперервний зв'язок між ними.

Така суспензія непластичних матеріалів більше гомогенізована і при подальшому змішуванні з розпущеною глиною завдяки їх подібності поліпшує литтєві властивості шлікеру, тим самим забезпечуючи також рівномірність опікання.

Надлишок глини збільшує час помолу непластичних матеріалів до залишку на ситі 0063 $\leq 1\%$, суміш непластичних матеріалів "замулюється".

Зменшення кількості глини та зміна вологості в бік зменшення чи збільшення порушує стан суспензії непластичні матеріали - глина, що впливає на гомогенізацію суміші, виникає потреба в збільшенні кількості електролітів, що небажано.

Сукупність ознак, що відрізняють технічне рішення від прототипу, не була виявлена в інших рішеннях при вивченні даної та суміжних областей техніки.

Разом з тим, заявнику відомо застосування гранітних відсівів як лугомисткого топника (патент України 22802А, С04В 33/00, оп. б. № 3, 1998 р.).

Гранітні відсівы в керамічній масі використовують для отримання плиток для підлоги за швидкісною технологією, що не має нічого спільного з шлікерною технологією виробництва санітарних виробів і утворенням фарфорового черепа.

Відомий також спосіб виготовлення керамічних виробів, переважно облицювальної плитки, з вводом в керамічну масу гранітного відсіву фракції 0,1-0,35 в кількості 11-17,5% (Патент України 21131А, С04В 33/00, оп. б. № 1, 1998 р.). Але по цьому способу гранітні відсівы вводяться в якості мінерального неорганічного наповнювача.

Сукупність суттєвих ознак, що характеризують суть винаходу, може бути використана при виробництві санітарних та інших виробів методом лиття.

Суть технічного рішення, пояснюється на прикладах здійснення способу.

Використовували такі матеріали та пристрої:
шаровий млин мокрого помолу ф. "Велко", Італія, для непластичних компонентів;
турборозчинник типу 300 для розпуску глини;
ємність з пропелерною мішалкою для змішування непластичних та глинистих компонентів;
сити 0056, 0063, магнітний сепаратор;
граніт Шевченківського родовища;
пологський каолін відбірний, ПЛК-0; пологський каолін першого сорту, ПЛК-1; просянівський каолін, КС;

пологську глину другого сорту, ПЛГ-2; пологську глину третього сорту, ПЛГ-3; дружківську глину;
пісок кварцевий; череп-бій випалених виробів;
електроліти: сода кальцинована технічна, рідке скло (розчинний силікат натрію), гідроокис барію, вуглелужний реагент, що вводяться в шлікерну суспензію понад 100% маси.

Хімічний склад компонентів шлікерної маси приведено в табл. 2.

Шлікерну суспензію готували наступним чином.

В шаровий млин загрузили граніт Шевченківського родовища, кварцевий пісок, череп-бій випалених виробів, 10% від загальної кількості глини, воду, електроліти до вологості суспензії 28-30%. Час помолу 15 годин до залишку на ситі 0063 не більше 1%.

В турборозчиннику розпускали глину вологістю 40% на протязі трьох годин. Електроліти добавляли в шарові млини (50%) та турборозчинник (50%). Загальна кількість електролітів (понад 100% керамічної маси): сода кальцинована 0,15%, гідроокис барію 0,06%, рідке скло 0,025%, вуглелужний реагент 0,05%, дефлон 0,075%.

Суспензії непластичних та глинистих зливали в ємкість з пропелерною мішалкою, куди подавали каолін вологістю 17-20% і перемішували протягом трьох годин. В'язкість шлікера корегували при необхідності рідким склом. Шлікер витримували 3 доби. Показники готового шлікера: тонина помолу - залишок на ситі 0056 - 1%; рН=8,5-9,0; вологість 30-31%; густина 1,77-1,8%; І текучість 10-15 сек.; ІІ текучість 20-35 сек.; коефіцієнт загустіння 1,8-2,3.

Лиття виробів здійснювали на механізованих стендах в гіпсові форми. Вироби сушили в камерній сушильці, T=+70°C, після чого глазували. Випалювання проводили в тунельній електричній печі в окислювальному середовищі при T=1230°C.

В табл. 3 представлені приклади, технічні характеристики виробів, виготовлених вищезазначеним способом.

Як видно з прикладів, спосіб дозволяє отримати санітарно-технічні вироби з місцевої сировини

без підвищення температура випалу зі стабільним водопоглинанням та іншими показниками на рівні кращих зразків.

Таблиця 1

Сировина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	в п.п.
Кварц-серицитові сланці	68,06 73,88	14,73 17,82	0,59 0,78	1,00 2,07	0,42 1,41	0,38 0,79	0,21 0,55	3,61 5,41	0,37 1,89	2,48 3,52
Кварц-полевошпатовий концентрат	76,30	13,93	0,12	0,20	0,31	0,31	-	12,2		0,75
Пегматит Єлисеєвський	74,14 79,87	11,63 13,08	0,15 0,26	0,69 0,74	0,22 2,22	0,09 0,41	-	3,57 0,41	3,44 4,11	-
Граніт Шевченківського родовища	71,16 73,45	14,67 14,99	0,41 0,69	0,83 1,32	1,80 2,34	0,30 0,70	0,01 0,03	3,32 3,70	3,60 5,00	0,37 0,43

Таблиця 2

Сировина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в п.п.
Пологський каолін відбірний (ПЛК-0)	44,42	39,28	0,48	1,03	0,14	0,06	0,32	0,16	14,11
Пологський каолін I-го сорту (ПЛК-1)	45,23	38,68	0,47	0,92	0,19	0,08	0,33	0,13	13,97
Пологський глина II-го сорту (ПЛГ-2)	60,95	26,43	0,44	1,13	0,15	0,08	0,19	0,09	10,54
Пологський глина III сорту (ПЛГ-3)	48,98	35,68	0,77	1,50	0,32	0,15	0,23	0,15	12,31
Просянівський каолін КС	46,71	48,97	0,32	0,46	0,18	0,04	0,62	0,23	13,41
Дружківська глина черепбий	47,02 51,12	26,50 43,06	0,95 0,98	1,15 0,79	1,50 0,83	0,30 0,32	0,80 2,07	0,41 0,83	12,60 -
Пісок кварцевий	99,48	0,26	-	0,02	0,08	0,01	-	-	0,15
Граніт Шевченківський	72,88	14,72	0,47	0,89	2,12	0,59	3,52	4,41	0,40

Таблиця 3

Компоненти, властивості	Вміст компонентів, %										по про- тоти- пу ^x
	1 ^x	2 ^x	3	4	5	6	7	8	9 ^x	10	
глина	23,5	23,5	23,5	-	-	-	-	-	-	-	20,0
каолін	24,5	24,5	24,5	-	-	-	-	-	-	-	30,0
пегматит Єлисеєвський	41,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22,0
Кварцевий пісок	6,0	6,0	6,0	7,0	6,5	6,0	5,5	6,0	6,0	5,0	21,0
череп-бій випал. вироб.	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	6,0	5,0	5,0	5,0	4,0	7,0
граніт Шевченківського родовища	-	41,0	41,0	39,0	39,5	40,0	41,0	41,0	41,0	43,0	-
ПЛК-0	-	-	-	6,6	7,0	6,7	7,5	6,5	6,5	6,5	-
ПЛК-1	-	-	-	13,4	13,5	13,0	12,0	13,5	13,5	13,5	-
каолін Просянівський КС	-	-	-	4,5	4,0	4,8	5,5	4,5	4,5	4,5	-
ПЛГ-2	-	-	-	6,3	7,0	6,5	7,5	6,0	6,0	6,0	-
ПЛГ-3	-	-	-	12,7	13,5	12,5	11,0	13,0	13,0	13,0	-
глина Дружківська	-	-	-	4,5	4,0	4,5	5,0	4,5	4,5	4,5	-
Т-ра випалу, 8С	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230	1230
Пластична міцність в сирому вигляді, МПа	20,8	21,2	21,6	21,8	22,0	22,7	23,9	24,4	24,1	22,1	14,5
Набір черепка на стінці гіпсової форми за 1,5 год., мм	7,5	7,6	8,2	8,2	8,2	8,3	8,5	8,5	8,2	7,8	7,4
Водопоглинання, %	0,2	0,3	0,2	0,15	0,2	0,17	0,2	0,2	0,25	0,4	0,7
Термостійкість, цикли	2	3	3	3	3	4	4	4	4	3	1
^x – помол непластичних здійснювали з 20 мас.% від загальної кількості глини											

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22