

Patent dodatkowy _____
do patentu _____

Zgłoszono: 24.XII.1965 (P 112 186)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26.VI.1967

Kl. 80 b, 12/05

MKP C 04 b

33/24

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Kazimierz Kantor

Właściciel patentu: Zakłady Porcelany Stołowej „Wałbrzych”, Wałbrzych
(Polska)

Sposób wytwarzania kształtek ceramicznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kształtek ceramicznych formowanych metodą odlewniczą, plastyczną i półsuchego prasowania.

Znany jest sposób wytwarzania cienkościennych wyrobów ceramicznych polegający na dwukrotnej obróbce termicznej, w którym uformowane z masy plastycznej lub odlewane z masy odlewniczej wyroby po ich wysuszeniu wstępnie wypala się na tak zwany biskwit. Po wstępnym wypale wyroby odkurza się i szkliwi, a następnie wypala na ostro.

Znany jest również sposób wytwarzania w procesie jednorazowego wypalania ceramicznych grubościennych wyrobów sanitarnych i elektrotechnicznych takich jak umywalki, wanny, grubościennie izolatory.

Według tego sposobu wypala się również niektóre grubościennie wyroby porcelitowe jak na przykład kubki bazarowe. W sposobie tym wyroby ceramiczne już po wysuszeniu szkliwi się przez zanurzenie lub natryskiwanie a następnie jednorazowo wypala.

Znane sposoby podnoszenia wytrzymałości mechanicznej surowych wyrobów szczególnie wytrzymałości na pękanie, oraz zwiększanie plastyczności polegają na dodawaniu do mas ceramicznych nieorganicznych substancji, jak na przykład cementu Sorela, topionego cementu glinowego, bentonitu, podwójnej soli chlorku magnezowego oraz związków organicznych, na przy-

2

kład dekstryny, karboksymetylocelulozy, ługu po-sulfitowego, estru glikolowego kwasu alginowego, organicznych związków krzemu, organicznych związków azotowych glikonianiu sodowego, skro-bi i innych. Te znane sposoby nadają wysuszonym wyrobom z mas ceramicznych stosunkowo wysoką wytrzymałość na gięcie i pękanie po wysuszeniu oraz w dalszych operacjach technologicznych umożliwiają wirowe formowanie mas. Sposoby te jednak mają szereg wad. Wyroby tak otrzymane nie mają dobrej odporności na wodę i inne ciecze, które działają na wyroby ceramiczne w czasie ich szkliwienia. Wzrost wytrzymałości mechanicznej na zginanie, uderzanie i zgniatanie uzyskiwany w tych znanych sposobach jest również zbyt niski, aby umożliwił szkliwienie wyrobów cienkościennych po ich wysuszeniu.

Znane sposoby nie umożliwiają więc stosowania jednorazowego wypału w stosunku do cienkościennych i szkliwionych wyrobów do użytku domowego i innych z tworzywa porcelanowego, porcelitowego.

Zaproponowano sposób wytwarzania ceramicznego sprzętu do użytku domowego i hotelowego w procesie jednorazowego wypalania, w którym dla uodpornienia na wilgoć surowych mas ceramicznych, dodaje się do nich organiczne polimery wielkocząsteczkowe takie jak żywice mocznikowe, polimery winylowe, żywice fenolowoformaldehadowe albo żywice epoksydowe, przy czym można

3
 dodawać również inne środki chemiczne jak kwas solny, octowy i ich sole w celu utrzymania zdolności przeróbczej mas ceramicznych, zwiększenia porowatości ścianek przedmiotów w stanie surowym, doprowadzania do odpowiedniej wartości pH i uczynienia dodatków organicznych nierozpuszczalnymi w wodzie.

W pozycjach tych jednak nie sprecyzowano w jaki sposób należy wprowadzać organiczne środki wiążące do mas ceramicznych. Wspomniano jedynie, że do mas przeznaczonych do toczenia i wytłaczania należy stosować substancje organiczne zawierające poniżej 24% wody. Jak z powyższego wynika propozycje powyższe obejmowały wprowadzenie do mas ceramicznych tworzyw sztucznych bądź to w postaci monomerów, bądź to w postaci żywic rozpuszczalnych w wodzie lub innych rozpuszczalnikach. Proces polimeryzacji lub polikondensacji musiał więc przebiegać w środowisku samej masy ceramicznej, co jest związane z szeregiem trudności i wad.

W przypadku bowiem stosowania roztworów żywic w rozpuszczalnikach niewodnych, również masa ceramiczna musiała być zmieszana z takimi rozpuszczalnikami, co oczywiście działa szkodliwie na urządzenia przeróbcze masy i materiały pomocnicze przy tym stosowanie, poważnie pogarsza warunki zdrowotne przy wykonywaniu procesów przetwórczych mas, procesów formowniczych i suszarniczych, bardzo podraża proces wytwarzania wyrobów ceramicznych. W warunkach takich pogarszają się własności formierskie mas plastycznych, a otrzymywanie mas odlewniczych znanymi metodami jest bardzo utrudnione lub wręcz niemożliwe.

Natomiast w przypadku stosowania żywic rozpuszczalnych w wodzie znaczną niedogodnością jest to, że podczas filtracji masy ceramicznej zmieszanej z takim roztworem żywic część tych żywic przechodzi do filtratu. Nie można przy tym praktycznie uzyskiwać masy pofiltrycyjnej, w której zawartość żywicy byłaby taka sama w każdym placku pofiltrycyjnym.

Dalszą poważną niedogodnością jest to, że w przypadku formowania wyrobów, szczególnie drogą odlewania w formach gipsowych, część żywicy wsiąka w te formy doprowadzając do zatkania ich por, a tym samym całkowitego zniszczenia formy. Wsiąkanie części żywicy do formy jest przyczyną, że w wyrobach surowych po wyjęciu z formy, zawartość żywicy w wyrobach jest w każdym wypadku różna, a tym samym całość produkcji jest niewyrównana.

Propozycje wprowadzania do mas ceramicznych środków utwardzających żywicę na drodze chemicznej są trudne do zrealizowania z następujących powodów:

Proponowane dodatki silnych kwasów takich jak kwas solny, kwas octowy i ich sole powodują natychmiastową koagulację masy ceramicznej, co czyni ją nieprzydatną do dalszych zabiegów technologicznych. Ponadto dodatki kwasów do masy wpływają korodująco na aparaturę stosowaną do wytwarzania ceramiki, zwiększając znacznie zanieczyszczenie wyrobów żelazem. Jest to przy-

czyną uzyskania wyrobów o zabarwieniu żółtym, obniża to jakość wyrobów, a często wręcz dyskwalifikuje wyrób. Kwaśne masy powodują bardzo prędką erozję form gipsowych i urządzeń formowniczych, co jest przyczyną obniżenia jakości wyrobów i wzrostu kosztów produkcji.

Jak z powyższego wynika nieznane były dotąd metody wprowadzania organicznych polimerów wielkocząsteczkowych do masy ceramicznej, które umożliwiałyby uzyskiwanie wyrobu o dobrych własnościach mechanicznych i odporności na wodę.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania wyrobów z mas ceramicznych, dzięki któremu możliwe jest wprowadzenie tych polimerów do masy ceramicznej bez zmiany jej własności wymaganych przez technologię ceramiczną.

Cel ten według wynalazku osiągnięto dzięki temu, że do mas ceramicznych dodaje się organiczne polimery wielkocząsteczkowe w postaci emulsji wodnych wprowadzając przy tym dodatki przeciwpienne. Tak przygotowaną masę poddaje się filtracji, a następnie formuje z niej wyrób.

Wodne emulsje polimerów wprowadza się do mas ceramicznych w procesie ich przygotowania, najkorzystniej po zmieszaniu wszystkich jej składników. Ilość wprowadzanych do mas wodnych emulsji polimerów waha się w granicach od 0,5 do 10% w przeliczeniu na suchą masę oraz suchy polimer, w zależności od składu mineralnego mas, konsystencji wyjściowej masy do formowania, a więc do zamierzonego sposobu formowania poszczególnych kształtek i co się z tym wiąże od wielkości i kształtu formowanych kształtek ceramicznych.

Ponieważ dodatek emulsji wodnych wielkocząsteczkowych polimerów powoduje silne spienienie masy, które utrudnia formowanie z masy kształtek wprowadza się do masy substancje przeciwpienne, na przykład Spumol C oparty na mydłach glinowych otrzymywanych z wyższych kwasów tłuszczowych rozpuszczalnych w olejach mineralnych lub Spumol W stanowiący mieszaninę alkoholi tłuszczowych i terpinolenu w ilości 0,03 do 0,5% w stosunku do masy suchej.

Po uformowaniu wyroby poddawane są procesowi suszenia w temperaturach od 120 do 200°C, po czym wyroby poddawane są zabiegom przygotowawczym do wypału szklivnego według znanych sposobów, to znaczy odkurzaniu, stempowaniu znakami firmowymi, ewentualnie dekorowaniu podszklivnemu i szklivieniu. Po tych zabiegach wyroby poddawane są jednorazowemu wypalowi ostremu (szklivnemu), po czym dalsze procesy technologiczne przeprowadzane są według znanych sposobów produkcji wyrobów ceramicznych.

W metodach wytwarzania kształtek metodą odlewniczą lub plastyczną, po przygotowaniu masy o wyżej określonym składzie, przeprowadza się proces filtracji tej masy, po czym dopiero formuje z niej wyroby.

W przypadku prowadzenia procesu filtracji przy użyciu tradycyjnie stosowanych w ceramice ciśnieniowych pras filtracyjnych, masę poddaje

się minimum dwukrotnemu odpowietrzeniu. Pierwsze odpowietrzenie przeprowadza się bezpośrednio przed filtrowaniem masy, drugie odpowietrzenie masy zachodzi przed formowaniem z niej wyrobów.

Stosowanie filtracji próżniowej w taśmowych filtrach próżniowych, bębnowych filtrach komorowych lub innych konstrukcji filtrach próżniowych wymaga odpowietrzenia jedynie przed samą operacją formowania. Filtrowanie masy przez odwirowanie lub rozpylanie nie wymaga również uprzedniego odpowietrzenia gęstwy.

W przypadku formowania kształtek metodą półsuchego prasowania po wprowadzeniu do masy emulsji polimerów i środka przeciwpiennego masę preparuje się i granuluje w znany sposób.

Wprowadzanie do mas ceramicznych sposobem według wynalazku emulsji organicznych polimerów wielkocząsteczkowych nie wyklucza oczywiście możliwości dodawania równocześnie pewnych niewielkich ilości tradycyjnych materiałów zwiększających mechaniczną wytrzymałość w stanie surowym. Można więc zastosować równocześnie dodatek glikocelu albo humusu lub też bentonitów. Dodatki te w sumie nie mogą jednak przekraczać 0,2 do 0,6% w stosunku do suchej masy.

Niżej podane przykłady objaśniają sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu w jakiegokolwiek formie.

Przykład I. Masę porcelanową o składzie surowcowym:

Kaoliny szlamowane	— 57,6%
Skalenie	— 26,3%
Kwarc	— 16,1%
posiadającą analizę mineralogiczną	
Substancja ilasta	— 53,17%
Skaleń	— 23,25%
Kwarc	— 22,21%

przygotowuje się w następujący sposób:

Surowce twarde jak kwarc i skalenie przerabia się wstępnie według znanych w produkcji porcelany stołowej sposobów. Następnie, według receptury przeliczeniowej w oparciu o podany skład mineralogiczny, dysponowane typy surowców oraz pojemności urządzeń przerobowych, odważa się surowce twarde i plastyczne. Po odważeniu surowców według receptury masę w dalszym ciągu przerabia się w znany sposób tak zwaną metodą „na mokro”. Oznacza to, że surowce twarde miele się w młynach kulowych, kaoliny zaś rozbełtuje się z wodą w zbiornikach z mieszadłem śmigłowym. Mielenie w młynie kulowym prowadzi się dotąd, aż pozostałość na sicie 10.000 oczek/cm² nie będzie przekraczać 0,5 do 2,0%. Następnie przemielone w młynie kulowym i rozbełtane w bełtaczu składniki masy poddaje się znanymi sposobami zabiegowi odżelazienia i odsiania niedomiału i zanieczyszczeń. Po tych zabiegach gęstwę z młynów kulowych i bełtaczy wprowadza się do wspólnego zbiornika z mieszadłem grzebieniowym, gdzie następuje wymieszanie obu oddzielnie do tej pory przerabianych części składu surowcowego masy porcelanowej. Po ostatecznym wymieszaniu w czasie

od 1—2 godzin składników masy w zbiorniku z mieszadłem grzebieniowym, do zbiornika dodaje się 3% emulsji wodnej poliocetanu winylu w przeliczeniu na suchą masę porcelanową i suchy polimer. Emulsję wodną poliocetanu winylu

5 dodaje się w rozcieńczeniu z wodą w stosunku 1:5. Po dodaniu emulsji wodnej kontynuuje się mieszanie masy w czasie 1 godziny. Po tym czasie mieszania do tego samego zbiornika dodaje się 0,2% w stosunku do suchej masy porcelanowej przeciwpiennego środka Spumolu w uprzednio rozcieńczonym wodą w stosunku 1:10. Po dodaniu tego środka kontynuuje się mieszanie masy wolnoobrotowym mieszadłem grzebieniowym w ciągu około 1 godziny. Po tym czasie masę taką przepompowuje się do zbiornika próżniowego, zaopatrzonego również w wolnoobrotowe mieszadło grzebieniowe. W zbiorniku próżniowym następuje usuwanie powietrza z gęstwy ceramicznej. Proces ten przeprowadza się w sposób ciągły w czasie około 1 godziny. Po odpowietrzeniu gęstwy masę taką filtruje się w znany sposób w prasach filtracyjnych. Po sfiltrowaniu masy do zawartości około 24% wody poddaje się ją jedno lub dwukrotnemu przerobowi i odpowietrzeniu w dwustopniowych prasach odpowietrzających. Po tym zabiegu masę przekazuje się do działów formierskich celem formowania z niej wyrobów stołowych metodą plastyczną. Zabiegi formownicze wykonuje się znanymi sposobami, przy użyciu znanych urządzeń w zależności od asortymentu i wielkości wyrobu. Po wyformowaniu wyroby podsusza się w znany sposób, po czym również w znany sposób oczyszcza się je i wykańcza.

Po ostatecznym wykończeniu wyformowanych surowych wyrobów wyroby takie wprowadza się do tunelowych suszarek i suszy w temperaturze 160°C. Czas suszenia w maksymalnej temperaturze wynosi 1/2 do 1 1/2 godziny, przy czym wyroby duże lub o grubszych ściankach suszy się dłużej. Po wysuszeniu w temperaturze 160°C wyroby poddawane są znanym zabiegom przygotowywczym do wypalania oraz szkliwieniu, po czym poddawane są jednorazowemu wypalowi w temperaturze 1380—1410°C. Po jednorazowym wypale dalszy proces produkcyjny przeprowadza się znanymi sposobami.

Przykład II. Masę porcelanową o składzie jak w przykładzie I przygotowuje się do zabiegu filtrowania sposobem jak podano w przykładzie I. Proces zaś filtracji przeprowadza się przy użyciu taśmowego filtru próżniowego. Pozostały proces wytwarzania wyrobów przeprowadza się według sposobu jak w przykładzie I.

Przykład III. Masę porcelanową jak w przykładzie I przygotowuje się do zabiegu dodawania do gęstwy emulsji wodnych tworzyw sztucznych również według sposobu jak w przykładzie I.

Po całkowitym wymieszaniu mineralnych składników masy w zbiorniku z wolnoobrotowym mieszadłem grzebieniowym do masy dodaje się mieszaninę wodnych emulsji polimerów o składzie: 50% emulsji wodnej poliocetanu winylu i 50% emulsji wodnej butadienowo-styrenowej. Miesza-

nie emulsyjną przed dodaniem do gęstwy ceramicznej rozcieńcza się wodą w stosunku 1:5. Wyżej określoną mieszaninę emulsji wodnych tworzyw sztucznych dodaje się w ilości 1,5% w przeliczeniu na suchą masę ceramiczną i suche tworzywo.

W odstępie 10—15 minut po dodaniu mieszanki emulsji wodnej tworzyw sztucznych wprowadza się do gęstwy ceramicznej przy ciągłym i powolnym mieszaniu 0,05% przeciwpiennego środka Spumolu, rozcieńczonego uprzednio wodą w stosunku 1:10. Po dodaniu substancji przeciwpiennej kontynuuje się mieszanie w ciągu 1 godziny. Po tym zabiegu gęstwę taką poddaje się procesowi filtracji w próżniowym filtrze bębnowo-komorowym typu Imperial.

Po ofiltrowaniu, masie porcelanowej nadaje się konsystencję wyjściową do formowania odlewniczego. W tym celu odważa się określoną porcję masy ofiltrowanej (wielkość porcji zależy od ilości przygotowanej masy leejnej oraz od pojemności urządzenia przeróbczego). Po określeniu zawartości wody w masie sifiltrowanej dokonuje się odpowiedniego przeliczenia pozostałej wody jaką należy dodać dla otrzymania odpowiedniej gęstości masy leejnej. Całkowita ilość wody w masie leejnej powinna wynosić 34—37% w stosunku do suchej masy ceramicznej. Wynikłą z przeliczenia ilość wody, którą należy dodać do masy sifiltrowanej wlewa się do zbiornika z mieszadłem śmigłowym. Do odmierzonej ilości wody dodaje się 0,22% elektrolitów w przeliczeniu na suchą masę porcelanową.

Elektrolity dodaje się w postaci mieszanki wodnej węglanu sodu i szkła wodnego w stosunku 3:1. Mieszaninę elektrolitów (upłynniaczy) rozcieńcza się wodą przed dodaniem do wody znajdującej się w zbiorniku w stosunku 1:10.

Po dodaniu kompozycji elektrolitów i ich wymieszaniu z uprzednio przygotowaną wodą do zbiornika przy ciągłym mieszaniu dozuje się porcjami uprzednio sifiltrowaną i odważoną masę porcelanową zawierającą emulsje wodne tworzyw sztucznych. Po całkowitym zakończeniu dozowania sifiltrowanej masy porcelanowej gęstwę miesza się jeszcze w ciągu 4—6 godzin. Po ostatecznym wymieszaniu masa przepompowywana jest do innego zbiornika z wolnoobrotowym mieszadłem grzebieniowym. W trakcie przepompowywa-

nia przeprowadza się w znany sposób oddzielanie i przesiewanie gęstwy przy użyciu odpowiedniej konstrukcji magnesów stałych lub elektromagnesów oraz sit wibracyjnych. Następnie tak przygotowaną masę leejną miesza się w zbiorniku z wolnoobrotowym mieszadłem grzebieniowym w ciągu około 1 godziny. Po tym czasie dodaje się 0,5—0,1% środka przeciwpiennego Spumolu W w przeliczeniu na suchą masę. Spumol wprowadza się w rozcieńczeniu z wodą w stosunku 1:10.

Po dalszym około 1-godzinnym mieszaniu masę przetłacza się do zbiornika próżniowego celem odpowietrzenia. Proces odpowietrzania masy leejnej przeprowadza się znanymi sposobami w typowych agregatach do odpowietrzenia gęstwy ceramicznej.

Po odpowietrzeniu z gęstwy odlewa się znanymi sposobami wyroby ceramiczne. Po ostatecznym wyformowaniu i wykończeniu surowych wyrobów dalszy proces produkcji prowadzi się jak w przykładzie I i II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kształtek ceramicznych formowanych metodą odlewniczą, plastyczną i półsuchego prasowania, **znamienny tym**, że do mas ceramicznych dodaje się organiczne polimery wielkocząsteczkowe w postaci emulsji wodnych w ilości 0,5—10% w przeliczeniu na suchą masę ceramiczną i suchy polimer i substancje przeciwpienne w ilości 0,03 do 0,5% w stosunku do masy suchej i tak uzyskaną masę filtruje się i formuje.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że emulsje organicznych polimerów wielkocząsteczkowych wprowadza się do masy ceramicznej po zmieszaniu wszystkich jej składników, przy czym po uzyskaniu jednorodności masy wprowadza się środki przeciwpienne.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując filtrację ciśnieniową masy przed filtracją i formowaniem przeprowadza się odpowietrzanie masy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując filtrację próżniową lub filtrując w wirówkach lub urządzeniach rozpylających, odpowietrzanie masy przeprowadza się jedynie przed formowaniem.