



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **252 820 A1**

4(51) C 04 B 33/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 294 667 5	(22)	25.09.86	(44)	30.12.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VE Wissenschaftlich-technischer Betrieb Keramik, Ossietzkystraße 37 a, Meißen, 8250, DD
(72)	Klein, Gernot, Dr.-Ing.; Löffler, Waltraud, Dipl.-Min.; Clauß, Ulrich, Dipl.-Ing.; Schulle, Wolfgang, Prof. Dr.-Ing.; Schlegel, Ernst, Doz. Dr. sc. techn.; Uebel, Joachim, Dr.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung alkalihaltiger Verbindungen mit Flußmittelwirkung

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung alkalihaltiger Verbindungen mit Flußmittelwirkung für den Einsatz in Porzellan-, Steingut- und Elektroporzellanmassen. Desweiteren bestehen Einsatzmöglichkeiten bei anderen Silikatwerkstoffen wie Glas, Email und keramischen Konstruktionswerkstoffen. Ziel der Erfindung ist es, durch eine Synthese alkalihaltige Verbindungen mit Flußmittelwirkung ähnlich der der Feldspäte herzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in der Umsetzung von silizium-, aluminium-, kalium- und natriumhaltigen Verbindungen mit einem definierten K_2O/Na_2O -Verhältnis und mit einer definierten Feuchte der Rohmischung unter hydrothermalen Bedingungen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung alkalihaltiger Verbindungen mit Flußmittelwirkung, die SiAl-haltige Verbindungen und/oder Al-haltige Verbindungen und Si-haltige Verbindungen mit oder ohne KAlSi-haltigen Verbindungen vorzugsweise Feldspatsand zusammen mit K-haltigen Verbindungen enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß K-haltige Verbindungen vorzugsweise Kaliumhydroxid und Na-haltige Verbindungen vorzugsweise Natriumhydroxid mit einem definierten K_2O/Na_2O -Verhältnis, das kleiner 10:1 ist, mit einer definierten Feuchte (H_2O) von kleiner gleich 20% intensiv gemischt werden und einer Hydrothermalsynthese bei Temperaturen von 150°C bis 374°C und dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck von 0,48 bis 22,52 MPa mit einer Haltezeit von 10... 50 Stunden unterzogen werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rohmischung als Granulat anfällt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung alkalihaltiger Verbindungen mit Flußmittelwirkung für den Einsatz in Porzellan-, Steingut- und Elektroporzellanmassen. Diese alkalihaltigen Verbindungen können des weiteren Einsatzmöglichkeiten in anderen Silikatwerkstoffen wie Glas, Email und keramischen Konstruktionswerkstoffen finden, bei denen bisher natürlicher Feldspat verwendet wurde.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Natürlicher Feldspat wird in den Rohstoffgemischen der genannten keramischen Werkstoffe aufgrund seiner äußerst geringen Alkalilösbarkeit, der ausreichenden Ausbildung der Schmelzphase beim Sinterprozeß und der Entstehung einer Schmelzphase mit relativ hoher Viskosität im Sinterbereich, die eine vergleichsweise geringe Scherbendeformation während des Dichtbrandes gewährleistet, eingesetzt. Dabei darf der Gehalt an färbenden Oxiden ($Fe_2O_3 + TiO_2$) nicht mehr als 0,25% betragen.

Technologische Probleme bei der Fertigung keramischer Werkstoffe werden durch den schwankenden Anteil an Feldspat im natürlichen Rohstoff und durch die Verschlechterung der Lagerstättenverhältnisse hervorgerufen.

Feldspäte dienen in der Glas- und Emailindustrie primär der Einführung von Aluminiumoxid und sekundär zur Einführung von Alkalinoxiden in das entsprechende Gemenge, dabei ergeben sich ähnliche Probleme, wie sie bei keramischen Erzeugnissen dargestellt wurden.

Kaliumbetonte synthetische Flußmittel können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, indem definierte Rohstoffe einer Sinterbehandlung bei Temperaturen von 1050... 1300°C unterzogen werden.

Die Patentschriften DD-PS 23685, DD-PS 218437, DE-PS 1 227 821 und SU-PS 205675 beschreiben diese thermischen Verfahren zur Flußmittelherstellung. Die Hydrothermalsynthese geeigneter Rohstoffe zu kaliumbetonten Flußmitteln wird in den DD-PS 210 676 und DD-PS 225 987 dargelegt.

Nachteilig erweist sich bei der thermischen Synthese die energie- und kostenintensive thermische Behandlung. Beim Verfahren nach DD-PS 210 676 und DD-PS 225 987 entstehen Syntheseprodukte mit einer zu hohen K_2O -Lösbarkeit.

Beiden Flußmitteltypen lastet eine nicht genügende Ausbildung von Schmelzphase während der Scherbenbildung im keramischen Brennprozeß an, was sich auf keramtechnische Kenndaten des Fertigproduktes nachteilig auswirkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, alkalihaltige Verbindungen mit definierter Flußmittelwirkung ähnlich der der Feldspäte herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine alkalihaltige Verbindung mit Flußmittelwirkung herzustellen, wobei dieses synthetische Flußmittel aufgrund eines definierten K_2O/Na_2O -Verhältnisses ähnliche chemische, physikalische und keramtechnische Eigenschaften wie natürliche Feldspäte besitzt. Die erfindungsgemäße Herstellung des synthetischen Flußmittels besteht in der Umsetzung von silizium- und aluminiumhaltigen Verbindungen wie z. B. Rohkaolin, Schlammkaolin bzw. teilgeschlämmten Kaolin und Feldspatsand oder Quarz oder Tonerde bzw. Tonerdehydrat mit alkalihaltigen Verbindungen, z. B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, wobei ein definiertes K_2O/Na_2O -Verhältnis eingestellt werden muß. Das durch eine intensive Mischung erhaltene Ausgangsprodukt wird hydrothermal im Autoklav vorzugsweise bei 200... 250°C und dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck von 1,51... 4,06 MPa bei einer Haltezeit von 24... 48 h synthetisiert.

Die Synthese der kalium-, natrium-, silizium- und aluminiumhaltigen Verbindungen unter hydrothermalen Bedingungen führt zu Flußmitteln, die eine feldspatähnliche kristalline Phase mit den Röntgenpeaks des Sanidin und KAlSi- sowie NaAlSi-Hydratphasen aufweisen und die zu einer im Vergleich zum Verfahren nach DD-PS 210 676 und DD-PS 225 987 niedrigen Alkalilösbarkeit und zu einem den natürlichen Feldspäten nahekommenden Erweichungs- und Schmelzverhalten führen.

Die Herstellung der synthetischen alkalihaltigen Verbindungen mit Flußmittelwirkung läuft wie folgt ab:

Die silizium- und aluminiumhaltigen Verbindungen werden im vorzerkleinerten oder im Ausgangszustand mit im Wasser gelöstem Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid, wobei das K_2O/Na_2O -Verhältnis des Hydroxidgemisches kleiner gleich 10:1 betragen soll, intensiv gemischt. Im Extremfall kann das K_2O/Na_2O -Verhältnis vollständig zugunsten von Na_2O verschoben sein ($K_2O/Na_2O = 0:1$). Hierbei wird eine Feuchte der Rohmischung von $\leq 20\%$ realisiert, um einen Granuliereffekt zu erreichen.

Die Rohmischung wird anschließend dem Syntheseschritt einer Hydrothermalbehandlung bei 150...374°C, vorzugsweise bei 200...250°C, und dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck von 0,48...22,52 MPa, vorzugsweise bei 1,59...4,06 MPa, mit einer Haltezeit von 10 bis 50 Stunden, vorzugsweise 24 bis 48h, unterzogen. Das hydrothermal synthetisierte Flußmittel mit einem definierten K_2O/Na_2O -Verhältnis von kleiner gleich 10:1 weist vergleichsweise zu kaliumbetonten hydrothermal synthetisierten Flußmittel eine um ca. 50-70% niedrigere Alkalilösbarkeit und ein um 50...100K zu niedrigen Temperaturen verschobenes Erweichungs- und Schmelzverhalten auf, das dem natürlicher Feldspäte nahekommt. Ein weiterer Vorteil besteht in der Verbreiterung des Erweichungsintervalls um ca. 50K. Je nach Verwendungszweck kann die hydrothermal synthetisierte alkalihaltige Verbindung mit Flußmittelwirkung getrocknet und zerkleinert werden. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Nutzung eines definierten K_2O/Na_2O -Verhältnisses in der alkalihaltigen Verbindung mit Flußmittelwirkung, wobei eine Senkung der Alkalilösbarkeit und eine Verbesserung des Erweichungs- und Schmelzverhaltens erzielt wurden. Des weiteren können Flußmittel für verschiedene Anwendungszwecke mit einem variierenden K_2O/Na_2O -Verhältnis hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Schlammkaolin, Feldspatsand, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid werden bei einer Feuchte von 15...20% intensiv gemischt, wobei es zu einem Granuliereffekt kommt. Das K_2O/Na_2O -Verhältnis wird durch das entsprechende Dosieren der Alkalienhydroxide auf 2:1 eingestellt. Der Gesamtalkaligehalt der Rohmischung (trockene Substanz) beträgt 10...14%. Die Rohmischung wird bei 200°C bis 250°C und 24h Haltezeit hydrothermal behandelt. Das Syntheseprodukt weist ein den natürlichen Feldspäten nahekommendes Erweichungs- und Schmelzverhalten und eine niedrige Alkalilösbarkeit auf.

Beispiel 2

Ein vorgemahlener Rohkaolin wird mit Feldspatsand, Tonerdehydrat sowie Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid mit einem K_2O/Na_2O -Verhältnis von 10:1 und dem im Beispiel 1 genannten gleichen Alkaligehalt sowie der angegebenen Feuchte intensiv gemischt. Die Rohmischung wird bei 200°C bis 250°C und 24h Haltezeit hydrothermal behandelt.

Beispiel 3

Schlammkaolin, Quarz und Natriumhydroxid werden mit dem entsprechenden Alkaligehalt und der genannten Feuchte des Beispiel 1 intensiv gemischt. Die Rohmischung wird bei 200°C bis 250°C und 25h Haltezeit hydrothermal behandelt. Die Eigenschaften dieses Flußmittels entsprechen annähernd denen eines Natriumfeldspates.

Die in den Beispielen 1 bis 3 dargestellten Flußmittelvarianten eignen sich für den Einsatz in Porzellan-, Steingut- und Elektroporzellanmassen.