



Ceramic Glaze Recipes

Obliczanie składów szkliv metodą SEGERA,
 techniki formowania wyrobów ceramicznych
 oraz efektywne wykorzystanie zasobów
 w przemyśle ceramicznym



„Projekt został sfinansowany przy wsparciu Komisji Europejskiej.

Wyłączna odpowiedzialność za zawartość niniejszego podręcznika spoczywa na autorach. Jego treść nie musi odzwierciedlać stanowiska Unii Europejskiej.

Komisja Europejska nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek wykorzystanie informacji zawartych w podręczniku.”

TRANSFER INNOWACJI

Projekt Nr: 2010-1-GR1-LEO 05-03932

Projekt realizowany we współpracy z:

Greek Centre of Pottery S.A (GR)

KI Keramik-Institut GmbH (DE)

Société Française de Céramique (FR)

Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych (PL)

T.Alexandridis and CO (Omega Technology) (GR)



“CERAMIC GLAZE RECIPES – CGR”

“RECEPTURY SZKLIW CERAMICZNYCH”

Obliczanie składów szkliv metodą SEGERA,
techniki formowania wyrobów ceramicznych
oraz efektywne wykorzystanie zasobów
w przemyśle ceramicznym

SPIS TREŚCI

ROZDZIAŁ 1	7
ZASTOSOWANIE WZORU SEGERA DO OBLICZANIA SKŁADU SZKLIW	
1.1 Szkliwa ceramiczne – ujęcie ogólne	7
1.2 Wzór Segera	12
1.3 Przykładowe obliczenia surowców	18
1.4 Obliczanie składu szkliwa	25
1.5 Obliczanie receptury na podstawie wzoru Segera gdy wymagane jest zastosowanie fryty	34
1.6 Obliczanie wzoru Segera na podstawie receptury (przy wykorzystaniu teoretycznych wzorów surowców)	41
1.7 Poszczególne kroki obliczania wzoru Segera na podstawie receptury	48
1.8 Obliczanie wzoru Segera na podstawie receptury	57
1.9 Obliczanie wartości przelicznika i straty prażenia surowca na szkliwo	59
1.10 Obliczanie receptury szkliwa na podstawie wzoru Segera z uwzględnieniem fryty i surowców, które zostaną zmielone w młynie kulowym	61
1.11 Masy cząsteczkowe tlenków podstawowych	65
1.12 Masy cząsteczkowe tlenków barwiących	61

ROZDZIAŁ 2	67
METODY FORMOWANIA WYROBÓW CERAMICZNYCH	
2.1 Przegląd metod formowania	67
2.2 Kryteria wyboru metody formowania	68
2.3 Metoda formowania w zależności od kształtu i liczby elementów	69
2.4 Ocena metod formowania	70
2.5 Prasowanie osiowe	71
2.6 Gęstość wyprasek jako funkcja ciśnienia prasowania	72
2.7 Cykle pracy prasy osiowej (prasa do formowania płytek ceramicznych)	73
2.8 Metoda prasowania izostatycznego (podstawowe zasady)	74
2.9 Metoda odlewania	75
2.10 Gips jako tworzywo na formę odlewniczą	80
2.11 Różne parametry gipsu przeznaczonego na formę odlewniczą	81
2.12 Potencjał zeta	81
2.13 Charakter jonowy minerałów ilastych	83
2.14 Odlewanie ciśnieniowe	85
2.15 Etapy odlewania ciśnieniowego	86

2.16 Nieprawidłowości w odlewaniu	87
-----------------------------------	----

ROZDZIAŁ 3	88
EFEKTYWNE WYKORZYSTYWANIE ZASOBÓW	
W PRZEMYŚLE CERAMICZNYM	

3.1 Uwagi ogólne	88
------------------	----

3.2 Zalecenia o znaczeniu uniwersalnym	89
--	----

3.3 Surowce i masa ceramiczna	90
-------------------------------	----

3.4 Formowanie	92
----------------	----

3.5 Suszenie	95
--------------	----

3.6 Wypalanie	104
---------------	-----

LITERATURA	113
-------------------	------------

Rozdział 1

Zastosowanie wzoru SEGERA do obliczania składu szkliv

1.1 SZKLIWA CERAMICZNE – UJĘCIE OGÓLNE



Szkliva ceramiczne są w zasadzie szklami lub stopami o zróżnicowanym składzie. W stanie ciekłym (po stopieniu), zarówno szkliva, jak i szkła zachowują się jak chaotyczna sieć nieuporządkowanych czworościanów, które przyjmują wyższy stopień organizacji przestrzennej podczas chłodzenia, nie osiągając jednak powtarzalnej geometrycznej struktury kryształów w stanie stałym ze względu na znaczną lepkość schłodzonego szkła, która uniemożliwia na tyle swobodne przemieszczanie się atomów, by zajęły energetycznie optymalne pozycje. W następstwie krzepnięcia, taka przypadkowa struktura, pozbawiona uporządkowania dalekiego zasięgu, tworzy szkło. Określana jest jako bezpostaciowa, szklista, płynna lub niekrystaliczna.

Szklista struktura szkliv i szkieł jest niestabilna. Szkło, które przez dłuższy czas pozostaje wystawione na działanie wysokiej temperatury, ale niższej od temperatury topnienia, staje się mętne ze względu na powstawanie niewielkich kryształków. Pod wpływem wysokiej temperatury szkło traci bowiem wiele ze swej lepkości, atomy mogą się swobodnie poruszać i tworzą strukturę krystaliczną, powodując rekrytalizację szkła. Stopień, w jakim zachodzi rekrytalizacja, jak również orientacja i rozmiary kryształków zależą w przeważającej mierze od składu i temperatury. W przyrodzie można spotkać wiele przykładów zjawiska rekrytalizacji: bazalty i trachity to skały mikrokrystaliczne, które formują się z lawy pod wpływem powolnego schładzania. Obsydiany, natomiast, powstają wskutek szybkiego krzepnięcia.

Szkliva ceramiczne dzielą się na następujące kategorie w zależności od składu:

- 1) **Szkliva ołowiowe:** Składają się w przeważającej mierze z krzemianów ołowiu o odczynie kwasowym. Szkliva ołowiowe są łatwo topliwe, odznaczają się wysokim połyskiem i znaczną trwałością.
- 2) **Szkliva alkaliczne:** Oprócz krzemionki i tlenków alkalicznych, zawierają znaczne ilości tlenku glinu i charakteryzują się wysoką trwałością i przezroczystością. Wykorzystywane są przede wszystkim do produkcji porcelany. Alkalia dodaje się w postaci fryt alkalicznych, które stosuje się powszechnie w szklivach efektowych typu raku, szklivach błyszczących i szklivach dekoracyjnych z efektem spękania.
- 3) **Szkliva borowe:** Zawierają bor, krzemiany, które wiążą się z alkaliami, minerały alkaliczne i tlenek ołowiu. Szkliva te znalazły podstawowe zastosowanie w produkcji fajansu.

Na pełniejsze zrozumienie składu i właściwości szkliv ceramicznych pozwala wzór Segera.

Seger dokonał klasyfikacji tlenków wykorzystywanych w przygotowaniu szkliva na trzy, zależne od właściwości, grupy: **tlenki zasadowe, amfoteryczne i kwasowe**. Tlenki nie są określane wagowo, lecz jako równoważniki cząsteczkowe (mole), a wzór szkliva pokazuje stosunek pomiędzy zawartością tlenków zasadowych, kwasowych i amfoterycznych. W celu obliczenia właściwych stosunków, wartość sumy moli tlenków zasadowych musi być równa jedności (=1).

Poszczególne grupy tlenkowe określa się jako: $R_2O \& RO$ (zasadowe), R_2O_3 (amfoteryczne) i RO_2 (kwasowe).

Klasyfikacja tlenków wg Segera

TLENKI ZASADOWE (R₂O&RO)

Mcz.

Li ₂ O	29,881	Tlenki alkaliczne
Na ₂ O	61,979	
K ₂ O	94,196	
CaO	56,077	Tlenki ziem alkalicznych
MgO	40,304	
BaO	153,326	
SrO	103,619	
PbO	223,199	
ZnO	81,389	
CuO	79,545	Tlenki barwiące
CoO	74,933	
MnO	70,937	
FeO	71,844	
NiO	74,693	

TLENKI AMFOTERYCZNE (R_2O_3)

Mcz.

Al_2O_3	101,961	Stabilizator
Fe_2O_3	159,688	Tlenki barwiące
Cr_2O_3	151,990	
Sb_2O_3	291,518	

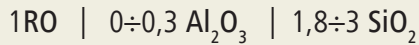
TLENKI KWASOWE (RO_2)

Mcz.

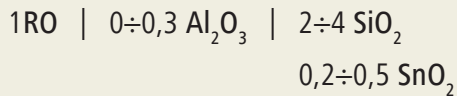
SiO_2	60,084	Tlenki szklotwórcze
B_2O_3	69,620	
P_2O_5	141,945	
TiO_2	79,866	Tlenki zmętniające
SnO_2	150,709	
ZrO_2	123,223	
MnO_2	86,937	Tlenek barwiący

Charakterystyczne wzory Segera

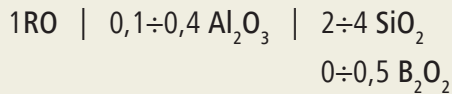
SZKLIWA DO WYROBÓW GARNCARSKICH



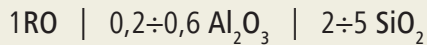
SZKLIWA DO MAJOLIK



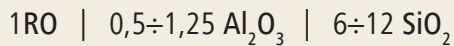
SZKLIWA FAJANSOWE



SZKLIWA KAMIONKOWE



SZKLIWA PORCELANOWE



1.2 Wzór Segera

WZÓR JEDNOŚCI	WZÓR EMPIRYCZNY
WZÓR SEGERA	WZÓR RO
FORMUŁA SEGERA	

WSZYSTKIE POWYŻSZE OKREŚLENIA DOTYCZĄ SYSTEMU OBLICZENIOWEGO OPRACOWANEGO PRZEZ PROFESORA HERMANNA SEGERA (1839-1894) JAKO NARZĘDZIE ANALIZY I USTALANIE WŁAŚCIWOŚCI SZKLIW I MAS CERAMICZNYCH.

Liczne doświadczenia pozwoliły Segerowi odnotować, że niektóre tlenki o podobnych wzorach cząsteczkowych mają zbliżone właściwości i porównywalne działanie chemiczne przy powstawaniu szklivi. Jak wspomniano wcześniej, Seger przedstawił zatem ich skład w postaci schematycznych grup (kategorii) $RO\&R_2O$, R_2O_3 i RO_2 , w zależności od stosunku tlenu do innych pierwiastków w cząsteczce.

Dzięki temu łatwo określić skład chemiczny szkliwa/masy, przeprowadzić korektę lub wszelkie inne potrzebne zmiany, jak również dopasować do siebie różne rodzaje szklivi/mas.

Konsekwentnie, szkliwo/szkło lub masa powinny być postrzegane jako mieszanina tlenków, a nie mieszanina surowców ceramicznych. Faktycznie, różne materiały wymienione w recepturach służą do uzupełnienia szkliwa wymaganymi tlenkami.

Skład szkliwa został przedstawiony jako uporządkowanie tlenków z grup

RO i R_2O , R_2O_3 i RO_2 w trzech kolumnach. Tlenki w wyjściowej kolumnie RO i R_2O są przeliczane do jedności =1, a zawartości tlenków z dwu pozostałych kolumn określone są jako proporcje grupy wyjściowej. Nazwa "wzór jedności" wywodzi się właśnie z owej "jedności" jako punktu odniesienia obliczeń.

Oto, w jaki sposób należy przedstawiać skład szklivi:

0,5 CaO	0,4 Al ₂ O ₃	2,3 SiO ₂
0,3 MgO	0,1 Fe ₂ O ₃	0,2 TiO ₂
0,2 K ₂ O		
1 → (JEDNOŚĆ)		

We Wzorze jedności (Wzorze Segera) ukazano wzajemne **proporcje**, a nie – **liczbę** cząsteczek. Liczba cząsteczek w partii szklivi jest ogromna i liczona jest jako wielokrotność liczby $6,02 \times 10^{23}$.

1. Grupa RO i R₂O obejmuje wszystkie tlenki, dla których stosunek tlenu do innych pierwiastków wynosi 1 lub mniej, np. CaO, Na₂O, etc. Grupę tę określa się na różne sposoby:

- Grupa RO
- Tlenki
- Topniki
- Zasady lub tlenki zasadowe
- Alkalia lub tlenki alkaliczne
- Zasadowe tlenki metali

2. Grupa R_2O_3 obejmuje tlenki o stosunku tlenu do innych pierwiastków na poziomie $1,5 \div 1$. Są to tlenki o właściwościach amfoterycznych, zachowujące się zarówno jak alkalia, jak i kwasy. Grupa ta jest również znana pod innymi nazwami:

- Grupa R_2O_3
- Tlenki amfoteryczne lub obojętne
- Stabilizatory lub tlenki pośrednie

3. Do grupy RO_2 należą tlenki o stosunku tlenu do innych pierwiastków równym $2 \div 1$ lub większym. Tlenki te mają na ogół charakter składników sieciowótórczych szkliwa. Grupę określa się jako:

- Dwutlenki
- Tlenki kwasowe

KLASYFIKACJA TLENKÓW WEDŁUG SEGERA

TOPNIKI TLENKI ZASADOWE GRUPA RO&R ₂ O		STABILIZATORY TLENKI AMFOTERYCZNE LUB OBOJĘTNE GRUPA R ₂ O ₃		SKŁADNIKI SIECIOTWÓRCZE TLENKI KWASOWE GRUPA RO ₂	
ALKALIA		Tlenek glinu	Al ₂ O ₃	Dwutlenek krzemu	SiO ₂
Tlenek sodu	Na ₂ O	Tlenek boru	B ₂ O ₃	Dwutlenek cyny	SnO ₂
Tlenek potasu	K ₂ O			Dwutlenek tytanu	TiO ₂
Tlenek litu	Li ₂ O			Dwutlenek cyrkonu	ZrO ₂
ZIEMIE ALKALICZNE				Tlenek boru	B ₂ O ₃
Tlenek wapnia	CaO				
Tlenek magnezu	MgO				
Tlenek baru	BaO				
Tlenek strontu	SrO				
INNE					
Tlenek ołowiu	PbO				
Tlenek cynku	ZnO				

Tlenek boru (B_2O_3) jest składnikiem sieciotwórczym szkła i reaguje jak tlenek kwasowy. Niemniej, zachowuje się również jak topnik, wykazując właściwości alkaliczne. Istnieje wiele opinii dotyczących przyporządkowania tlenku boru do jednej z kategorii. Standardowo, umieszcza się go w grupie R_2O_3 (tlenków amfoterycznych). Jednak w Wielkiej Brytanii zaliczany jest do grupy RO_2 wraz z tlenkami sieciotwórczymi szkła.

Tlenki, które wykorzystuje się do zmętniania szkła, zwane substancjami zmętniającymi, należą do grupy kwasowej (RO_2) i obejmują:

- Tlenek cyny SnO_2
- Tlenek cyrkonu ZrO_2
- Tlenek tytanu TiO_2

Należy wziąć pod uwagę to, że właściwości tlenków do obniżania temperatury topnienia wykazują znaczne zróżnicowanie, w zależności od zastosowanego tlenku i temperatury wypalania szkliwa. Na przykład, tlenek wapnia powszechnie wykorzystywany jest jako topnik w wysokich temperaturach do produkcji porcelany i kamionki. W wypalaniu w niskich temperaturach (dla szkliw o temperaturze topnienia poniżej $1100^\circ C$), służy jednak jako substancja zwiększająca ogniotrwałość. Podobnie działają tlenek baru, magnezu i cynku.

Tlenek ołowiu PbO (glejta) sprawdza się natomiast jako silny topnik przy wypalaniu szkliw niskowypalających się, w $850^\circ C \div 1150^\circ C$. W temperaturach powyżej $1180^\circ C$ staje się substancją lotną.



PODSUMOWUJĄC

Tlenki wykorzystywane jako składniki szklivi mieszczą się w trzech kategoriach:

A) Tlenki zasadowe

Technologia otrzymywania szklivi ceramicznego opiera się na połączeniu tych tlenków z krzemionką lub/i tlenkiem boru w celu wytworzenia krzemianów lub boranów. Tlenki zasadowe, zarówno alkaliczne (sodu, potasu i litu), jak i ziem alkalicznych (wapnia, magnezu, baru, cynku itp.) należą głównie do topników, chociaż ostatnie z wymienionych mają słabszą zdolność obniżania temperatury topnienia.

B) Tlenki amfoteryczne lub obojętne

Tlenki te uznawane są, przede wszystkim, jako stabilizatory szklivi. W tej roli w literaturze przytaczany jest powszechnie tlenek glinu, natomiast tlenek boru, który wykazuje odmienne działanie, został w piśmiennictwie brytyjskim sklasyfikowany jako składnik sieciotwórczy szklivi.

C) Tlenki kwasowe

Podstawowym przedstawicielem tej kategorii jest krzemionka. Jak już zostało wspomniane, wedle literaturze brytyjskiej, do tej samej kategorii należy tlenek boru (B_2O_3).

W obliczeniach przedstawionych w dalszej części, tlenek boru został umieszczony w kolumnie tlenków amfoterycznych.

1.3 Przykładowe obliczenia surowców

Obliczanie masy cząsteczkowej surowców

W niniejszym przykładzie obliczono masę cząsteczkową (Mcz) skalenia sodowego: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Mcz skalenia stanowi sumę mas atomowych (Ma) pierwiastków składowych lub sumę mas cząsteczkowych tlenków, z których się składa.

Na_2O	=	$(23 \times 2) + 16$	=	62
Al_2O_3	=	$(27 \times 2) + (16 \times 3)$	=	102
6SiO_2	=	$6 [28 + (16 \times 2)]$	=	360,6
				524,6

Jak pokazano w obliczeniu, Mcz skalenia sodowego wynosi 524,6.

(Masy cząsteczkowe tlenków powszechnie wykorzystywanych w obliczeniach składu szkliwa zostały podane na stronie 65).

Obliczanie wzoru chemicznego i cząsteczkowego tlenku lub surowca

Aby obliczyć wzór chemiczny tlenku o zadanym składzie procentowym, należy podzielić odsetek wagowy każdego pierwiastka (zawartość procentową) przez właściwą mu masę atomową (Ma).



PRZYKŁAD

Obliczanie składu cząsteczkowego surowca

Rozważany tlenek ma następujący skład procentowy:

Cynk (Zn)	80,24%
Tlen (O)	19,76%
	100,00%

Masa atomowa cynku wynosi 65,
a zatem: $80,24 : 65 =$ jest 1,24 atomów cynku.

Masa atomowa tlenu wynosi 16,
a zatem: $19,76 : 16 =$ jest 1,24 atomów tlenu.

Następnie, obie jednostki wagowe dzielone są przez 1,24, co daje wynik $1\text{Zn} : 1\text{O} \rightarrow \text{ZnO}$, czyli wzór chemiczny tlenku cynku.

Aby obliczyć **wzór cząsteczkowy** surowca o znanym składzie procentowym (w przypadku tlenków), należy podzielić odsetek wagowy każdego **tlenku** przez jego **masę cząsteczkową** (Mcz).



PRZYKŁAD

Obliczanie teoretycznego wzoru cząsteczkowego kaolinu

SiO ₂ (krzemionka)	46,51%
Al ₂ O ₃ (tlenek glinu)	39,53%
H ₂ O (woda)	13,96%
	100,00

Wzór cząsteczkowy należy wyliczyć, dzieląc ilość każdego tlenku (przyjmując dla uproszczenia 100 g = 100%) przez właściwą mu Mcz:

SiO ₂	46,51 ÷ 60	=	0,775
Al ₂ O ₃	39,53 ÷ 102	=	0,387
H ₂ O	13,96 ÷ 18	=	0,775

W wyniku dzielenia wyliczone zostają ilości mas cząsteczkowych (inaczej: moli) każdego z tlenków zawartych w 100 g surowca. W celu obliczenia wzoru cząsteczkowego, który określa stosunki molarne poszczególnych składowych tlenków w 1 molu surowca należy ilości moli w 100 g surowca z poprzedniego dzielenia podzielić przez ich sumę.

Dzięki temu zabiegowi, łączna wartość tlenków pozostanie równa jedności (=1), a pozostałe wielkości będą odzwierciedlały stosunek wagowy względem jedności.

W przypadku glin, których przedstawicielem jest kaolin, to Al₂O₃ (tlenek glinu) powinien być równy jedności, toteż wartości cząsteczkowe wszystkich tlenków muszą zostać podzielone przez liczbę cząsteczek Al₂O₃ (0,387).

Otrzymany wzór cząsteczkowy (lub **wzór empiryczny**) ma postać: Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O.

**PRZYKŁAD**

Tlenkowy skład procentowy skalenia potasowego (skałen Keystone) przedstawia się następująco:

SiO ₂	64,76%
Al ₂ O ₃	19,94%
Fe ₂ O ₃	0,04%
CaO	0,17%
Na ₂ O	2,48%
K ₂ O	12,24%
SP*	0,35%
	100,00

*/ SP = strata prażenia

Wielkość ta wyraża % materiału, który przechodzi w stan lotny podczas wypalania. Substancje lotne obejmują, przede wszystkim, wodę i dwutlenek węgla

Odsetek każdego tlenku dzielony jest przez jego masę cząsteczkową:

	ODSETEK W SKŁADZIE ANALITYCZNYM		MASY CZĄSTECZKOWE	=	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
SiO ₂	64,76	÷	60,06	=	1,0750
Al ₂ O ₃	19,94	÷	101,97	=	0,1955
Fe ₂ O ₃	0,04	÷	159,68	=	0,0002
CaO	0,17	÷	56,08	=	0,0030
Na ₂ O	2,48	÷	62,00	=	0,0400
K ₂ O	12,24	÷	94,20	=	0,1299



UWAGA DOTYCZĄCA OBLICZANIA STRATY PRAŻENIA (SP)

- W obliczeniach ceramicznych, SP odnosi się do utraty masy materiału podczas wypalania i ma zastosowanie przede wszystkim w definicji Mcz, jak również w określaniu zachowania surowców. (Pojęcia SP nie stosuje się do składu chemicznego ceramiki i szkliva po wypaleniu.)
- Ponadto, w większości chemicznych analizach składu, pomija się substancje utracone podczas wypalania i nieznana pozostaje ich dokładna masa cząsteczkowa.
- W trosce o większą dokładność, w obliczeniach dotyczących komercyjnych materiałów nie uwzględnia się ilości molowej SP, a jeśli zachodzi potrzeba jej rozważenia, przyjmujemy ją jako proporcję wagową, zgodnie z przykładem zamieszczonym poniżej.
- W obliczeniach teoretycznych, wartość SP może być obliczona w molach bez ryzyka błędu, gdyż w tym przypadku można określić materiały, które przechodzą w stan lotny. (Patrz poprzedni przykład "Obliczanie teoretycznego wzoru cząsteczkowego kaolinu")

Równoważniki cząsteczkowe powinny zostać uporządkowane według kolumn odpowiednich grup RO, R₂O₃ i RO₂, wyróżnionych zgodnie ze wzorem Segera, a tlenki z kolumny RO (zasady) należy doliczyć

RO&R ₂ O		R ₂ O ₃		RO ₂	
0,1299	K ₂ O	0,1955	Al ₂ O ₃	1,075	SiO ₂
0,04	Na ₂ O	0,0002	Fe ₂ O ₃		
0,003	CaO				
0,1729					

Następnie, poszczególne ilości moli w wierszach dzielone są przez sumę moli w kolumnie RO (0,1729). W efekcie, suma w kolumnie RO równa się jedności (=1), podczas gdy tlenki z pozostałych kolumn wyrażone są jako części jedności:

0,751	K ₂ O	1,13	Al ₂ O ₃	6,217	SiO ₂
0,231	Na ₂ O	0,0011	Fe ₂ O ₃		
0,0180	CaO				
1,000					

W taki sam sposób, na podstawie wzoru Segera, można obliczyć masę cząsteczkową skalenia Keystone:

	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	ODPOWIADAJĄCE ILOŚCI WAGOWE
K₂O	0,751	x	94,20	=	70,744
Na₂O	0,231	x	62,00	=	14,322
CaO	0,018	x	56,08	=	1,009
Al₂O₃	1,130	x	101,97	=	115,226
Fe₂O₃	0,0011	x	159,68	=	0,176
SiO₂	6,217	x	60,06	=	373,393
Mcz bez SP					574,870
SP					2,019
Mcz z uwzględnieniem SP					576,889

Tlenkowy skład procentowy obliczany jest poprzez pomnożenie masy każdego tlenku razy 100 i podzielenie otrzymanego wyniku przez Mcz (tutaj: 576,889):

SiO ₂	64,76%
Al ₂ O ₃	19,94%
Fe ₂ O ₃	0,04%
CaO	0,17%
Na ₂ O	2,48%
K ₂ O	12,24%
SP	0,35%
	100,00

Postępując zgodnie z opisaną procedurą, można obliczyć wzór cząsteczkowy **dowolnego** materiału ceramicznego na podstawie jego składu procentowego, jak również, odwrotnie, skład procentowy na podstawie wzoru cząsteczkowego.



JAK OBLICZYĆ STRATĘ PRAŻENIA SP

Aby obliczyć stratę prażenia, należy postąpić zgodnie z poniższymi instrukcjami: Analizowany materiał wykazuje 0,35% SP, co oznacza, że na 100 g analizowanego tlenku zostanie utracone 0,35 g – pozostanie 99,65 g. Ile wynoszą straty prażenia w przypadku 574,870 g tego tlenku?

Należy się posłużyć prostą i znaną metodą obliczania za pomocą proporcji:

99,65	0,35 SP
574,870	X

$$X = (574,870 \times 0,35) : 99,65 = 2,019 \text{ SP}$$

Wartość masy obliczonych SP należy dodać do obliczonej masy tlenku, w ten sposób otrzymując całkowitą masę materiału (576,889).

1.4 Obliczanie składu szklivi

W celu wykonania szklivi o zadanym wzorze cząsteczkowym, należy ustalić odsetki wagowe surowców odpowiadające tlenkom w wysokości wymaganej we wzorze szklivi. W rezultacie, uzyskuje się skład masy do produkcji szklivi.

Nie zawsze udaje się otrzymać wszystkie potrzebne tlenki z surowców nierozpuszczalnych, w szczególności w przypadku szklivi wypalanych w niskich temperaturach.

W takich przypadkach konieczne jest zastosowanie **fryty**, która, jak już zostało wspomniane, jest bezpieczną i wstępnie topioną mieszaniną – obok krzemionki i stabilizatorów – zawierającą tlenki, alternatywnie pozyskiwane z rozpuszczalnych lub/i toksycznych surowców.

Istnieje kilka powodów stosowania całkowicie nierozpuszczalnych surowców w składzie masy do produkcji szklivi:

- Podczas szklwienia, sucha lub biskwitowana masa ceramiczna pochłania wilgoć i, jednocześnie, tlenki znajdujące się w roztworze, powodując modyfikację zarówno szklivi, jak i gliny.
- Podczas suszenia, pochłonięta wilgoć przemieszcza się pod powierzchnię czerepu i odparowuje, pozostawiając wytracone kryształki rozpuszczalnych tlenków na powierzchni.
- Podczas przygotowywania masy do produkcji szklivi, nie można używać równomiernej zawiesiny surowców rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. W efekcie, otrzymana partia wyrobów będzie niejednorodna.
- Surowce rozpuszczalne zawarte w zawiesinie do produkcji szklivi mogą być toksyczne i stanowią zagrożenie dla ludzi wystawionych na ich działanie podczas szklwienia.

Wybór surowców do składu szkliva

Tlenki określone we wzorze cząsteczkowym szkliva mogą pochodzić z różnych dostępnych na rynku surowców. Ustalenie, które z nich posłużą do przygotowania szkliva, jest istotnym procesem i wymaga znacznego doświadczenia, szczególnie w przypadku szkliv, w których produkcji wykorzystuje się fryty.

W tym punkcie, omówione zostaną jedynie szkliva, które otrzymuje się bez użycia fryt.

Niektóre surowce zawierają więcej niż jeden tlenek. Na przykład, skaień potasowy o wzorze cząsteczkowym: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, dostarcza 1 cząsteczkę tlenku potasu, 1 cząsteczkę tlenku glinu i 6 cząsteczek krzemionki. Oznacza to, że skaień potasowy wykorzystany do pozyskania danej liczby cząsteczek tlenku potasu, jednocześnie dostarczy tyle samo cząsteczek tlenku glinu i sześć razy tyle cząsteczek krzemionki. Wobec tego, stosując złożone surowce, takie jak skaień, w celu pozyskania jednego typu tlenku określonego we wzorze, należy zachować ostrożność, by nie przekroczyć wymaganej ilości pozostałych tlenków.

W niewielkich ilościach Al_2O_3 i SiO_2 standardowo pozyskuje się z surowych glin (kaoliny, gliny). Jednak przy większych zawartościach ich źródłem są gliny kalcynowane, gdyż wysoka zawartość surowej gliny w partii wyrobów powoduje spękanie i złuszczenie się niewypalanej powłoki szkliva podczas suszenia lub podczas pierwszych etapów wypalania. Niemniej, gęstwa musi zawierać niewielką ilość surowej gliny, która utrzymuje pozostałe surowce w zawieszynie.

Wymaganą ilość krzemionki należy pozyskiwać głównie z surowców o jej wysokiej zawartości, takich jak skaień, glina, kaoliny itp. Należy przez to rozumieć, że cząsteczki krzemionki określone we wzorze pozyskiwane są w miarę dodawania złożonych surowców, składających się również z tlenków. Jeśli otrzymana w ten sposób ilość krzemionki, a co za tym idzie –

liczba jej cząsteczek we wzorze, nie jest wystarczająca, **brakującą** ilość należy uzupełnić, dodając bezpośrednio tlenek krzemu (SiO_2).

Należy mieć na uwadze to, że rzeczywisty skład surowców dostępnych na rynku (kaolinów, glin, skaleni itp.) znacznie odbiega od składu teoretycznego podawanego w podręcznikach i jego prawidłowe wykorzystanie na potrzeby obliczeń wymaga ponownego określenia wzoru cząsteczkowego i mas cząsteczkowych składników surowców na podstawie analizy składu, dostarczanego przez dostawcę.

Zgodnie ze współczesną wiedzą na temat zachowania krzemianów podczas wypalania, dokładne oszacowanie charakteru szkliva na podstawie obliczeń lub/i zastosowania danych surowców jest niezmiernie trudne, jeśli nie – niemożliwe. Toteż, aby osiągnąć pożądany rezultat, trzeba przeprowadzić kilka testów szkliva o takim samym wzorze, z zastosowaniem różnych tlenków i różnych surowców.

Wzór służący do obliczania składu

Na podstawie wzoru cząsteczkowego typowego szkliwa porcelanowego, należy obliczyć skład analityczny masy do produkcji szkliwa, wykorzystując wzór teoretyczny skalenia potasowego ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) celem pozyskania cząsteczek K_2O .

0,3 K_2O	0,5 Al_2O_3	4,0 SiO_2
0,7 CaO		
<hr/>		
1,0		

W celu przeprowadzenia tego obliczenia, należy sporządzić tabelę o liczbie wierszy i kolumn odpowiadającej danym, które posłużą do obliczeń (patrz tabela poniżej).

W pierwszym wierszu należy zamieścić tytuły kolumn rozpoczynając od lewej strony i przechodząc na prawo do kolejnych, należy wpisać nazwy cząsteczkowe wymaganych tlenków, a następnie uzupełnić tytuły kolejnej kolumny: surowiec, równoważniki cząsteczkowe, masy cząsteczkowe, jednostki wagowe i receptura.

Po sporządzeniu tabeli, należy przystąpić do obliczeń:

- Zasada ogólna brzmi: podczas obliczania składu masy do produkcji szkliwa, w pierwszej kolejności uzupełniamy do żądanej liczby określonej we wzorze te tlenki, które pochodzą z surowców złożonych. Tlenki te obejmują, przede wszystkim, rozpuszczalne **alkalia** i **tlenek boru**, toksyczny **tlenek ołowiu** i niereaktywny **tlenek glinu**.

Wedle powyższej zasady, obliczanie rozpocząć należy od określenia ilości moli K_2O , którą można pozyskać ze skalenia potasowego ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$).

Jak jednak ustalić, ile moli surowca potrzeba, aby pozyskać 0,3 mola K_2O ?

**OTO NASZE ZADANIE:**

1 mol skalenia potasowego zawiera 1 mol K_2O

Ile moli skalenia można uzyskać z 0,3 mola K_2O ?

Co oznacza, że: $0,3 \times 1 = 0,3$ i $0,3 : 1 = 0,3$ mola skalenia dostarczy wymagane 0,3 mola K_2O .

W przytoczonym przypadku, wynik jest oczywisty, obliczenia okazują się jednak konieczne w przypadku surowców złożonych.

Podsumowując: Aby ustalić, ile moli danego surowca należy wykorzystać w celu pozyskania żądanej liczby moli tlenku, trzeba podzielić wymaganą ilość tlenku przez zawartość tego tlenku w danym surowcu.

A zatem, w dalszym ciągu obliczeń należy przyjąć 0,3 mola skalenia, aby uzyskać 0,3 mola K_2O . Jednakże, skaień zawiera również Al_2O_3 i SiO_2 i dostarczy analogiczne ilości tych tlenków do masy szklivi.

Co oznacza, że: z 0,3 mola skalenia uzyskamy:

$0,3 \times 1 K_2O =$ wymagane 0,3 mola K_2O

Ponadto: $0,3 \times 1 Al_2O_3 = 0,3$ mola Al_2O_3 i $0,3 \times 6 SiO_2 = 1,8$ mola SiO_2

Należy umieścić ilości molowe tlenków w odpowiedniej kolumnie tabeli.

Następnie, 0,7 mola CaO otrzymywanych jest z równoważnej ilości (0,7 mola) węgla wapnia ($CaCO_3$).

W dalszej kolejności, należy uzupełnić Al_2O_3 do żądanej pokazanej ilości. Połowa tej wielkości uzyskana zostanie z 0,1 mola kaolinu

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a reszta - z 0,1 mola z kaolinu kalcynowanego ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Podane surowce dostarczą również analogicznych ilości krzemionki do produkcji szkliwa, to znaczy: każda po $0,1 \times 2 = 0,2$ mola.

Ilość SiO_2 otrzymanego ze skalenia i kaolinu nie wystarczy do produkcji szkliwa, pozostałe 1,8 mola należy więc dodać w postaci jego tlenku (SiO_2).

TLENKI SKŁADOWE				SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE	MASY CZĄSTECZKOWE	JEDNOSTKI WAGOWE	RECEPTURA %
K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
0,3	0,7	0,5	4					
0,3	0,3	1,8		SKALEŃ POTASOWY K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	0,3	556	166,8	42,4
	0,7			WĘGLAN WAPNIA CaCO ₃	0,7	100,1	70,1	17,9
	0,1	0,2		KAOLIN Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0,1	258,1	25,8	6,6
	0,1	0,2		KAOLIN PRAŻONY Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,1	222,1	22,2	5,6
		1,8		KRZEMIONKA SiO ₂	1,8	60,1	108,2	27,5
0,3	0,7	0,5	4				393,1	100

Określono ilości molowe niezbędnych surowców i można przystąpić do obliczenia składu masy do produkcji szkliwa.

Należy podzielić ilości molowe każdego surowca przez jego masę cząsteczkową i umieścić wynik w kolumnie **“jednostki wagowe”**. W istocie, zawartość kolumny stanowi skład masy do produkcji szkliwa. Jest to jednak postać nieporęczna i w tej postaci nie może posłużyć do bezpośrednich wyliczeń, dlatego zostanie przekształcona do składu procentowego, wyrażonego w kolumnie **“Receptura %”**.



PRZYKŁAD

Wyliczanie składu masy do produkcji niskowypalającego się szkliwa ołowiowego o temperaturze wypalania 1000°C na podstawie wzoru Segera

Zadany jest następujący wzór Segera szkliwa bezbarwnego:

0,7 PbO			
0,2 ZnO	0,5 Al ₂ O ₃	4,0 SiO ₂	
0,1 MgO			
<hr/>			
1,0			

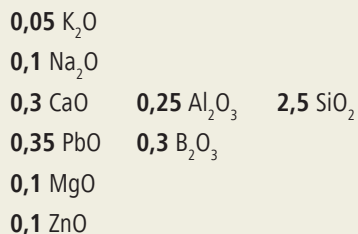
Postępując jak w poprzednim przykładzie, należy sporządzić tabelę wyliczeń.

TLENKI SKŁADOWE				SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE	MASY CZĄSTECZKOWE	JEDNOSTKI WAGOWE	RECEPTURA %	
PbO	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃						SiO ₂
0,7	0,2	0,1	0,2	2,0					
0,7	TLENEK OŁOWIU (minia ołowiowa) Pb ₃ O ₄				0,233	685,6	159,95	48,6	
0,2	TLENEK CYNKU ZnO				0,2	81,4	16,28	4,9	
0,1	WĘGLAN MAGNEZU MgCO ₃				0,1	84,3	8,43	2,6	
0,1	0,2	KAOLIN Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O				0,1	258,1	25,81	7,9
0,1	0,2	KAOLIN PRAŻONY Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂				0,1	222,1	22,21	6,7
1,6	KRZEMIONKA SiO ₂				1,6	60,1	96,16	29,3	
0,7	0,2	0,1	0,2	2,0			328,84	100	

W podanym przykładzie, wymagana ilość molowa PbO została uzyskana z mini ołowiowej, której mol zawiera 3 mole PbO. Do otrzymania 0,7 mola PbO, potrzeba $0,7/3 = 0,233$ mola minii.

1.5 Obliczanie receptury na podstawie wzoru Segera (wymagane zastosowanie fryty)

Szklivo, którego skład (recepturę) należy obliczyć, ma następujący wzór Segera:



Jest oczywiste, że połączenie wszystkich tlenków zawartych w powyższym wzorze wymaga zastosowania surowców rozpuszczalnych. Wśród nich znajdzie się tlenek B₂O₃, alkalia - Na₂O i K₂O - a zwłaszcza - Na₂O, jako że 0,05 mola K₂O dostarczyć można poprzez dodanie skalenia potasowego.

Ponadto, surowce, z których można pozyskać PbO, takie jak litargit (PbO), minia ołowiowa (Pb₃O₄) i biel ołowiowa (2PbCO₃·Pb(OH)₂), są silnie toksyczne, jakkolwiek nie są rozpuszczalne w wodzie.

Niektóre pozostałe surowce, takie jak toksyczny dla środowiska wodnego tlenek cynku (do pozyskania ZnO) i nietoksyczny węgiel magnezu (do pozyskania MgO) są nierozpuszczalne, charakteryzują się tak niewielkim rozmiarem cząstek, że powodują kurczenie się i pękanie niewypalanej powłoki szkliva.

Wszystkie te surowce, z powodów wymienionych powyżej, powinny być składowymi **fryty**, która jak już zostało wspomniane, jest bezpieczną i wstępnie stopioną mieszanką zawierającą tlenki, gdyż w przeciwnym wypadku musiałyby być pozyskiwane z surowców rozpuszczalnych lub/i toksycznych.

Aby fryta miała zrównoważony skład, jej wzór Segera należy obliczyć zgodnie z poniższymi zasadami:

- Stosunek tlenków z kolumny RO&R₂O do tlenków z kolumny RO₂, powinien wynosić między 1/1 i 1/3.
- Stosunek alkaliów do sumy zawartości pozostałych tlenków zasadowych w kolumnie RO&R₂O nie powinien przekraczać 1/1.
- Stosunek B₂O₃ do SiO₂ nie powinien przekraczać 1/2.
- Ilość Al₂O₃ we wzorze cząsteczkowym nie powinien przekraczać 0,2 mola.

Fryta sporządzona zgodnie z tymi zaleceniami ulegnie całkowitemu stopieniu i wszystkie jej rozpuszczalne lub/i toksyczne składniki utworzą trwałe związki. Ponadto, fryta taka topi się we względnie niskich temperaturach.

Teraz należy przejść do obliczeń ilości fryty, jaka pozwoli uzyskać żądany wzór szkliva. Ze względów edukacyjnych i praktycznych, wykorzystane zostaną wzory teoretyczne poszczególnych tworzyw.

Fryta powinna posiadać następujący skład, z zachowaniem ilości moliowych tlenków wymaganych w postaci frytowanej:

0,35 PbO		
0,1 Na ₂ O	0,075 Al ₂ O ₃	1,15 SiO ₂
0,15 CaO	0,3 B ₂ O ₃	
0,1 MgO		
<hr/>		
0,7		

Oznacza to, że 0,7 mola z kolumny RO pozyskane zostanie z fryty, a pozostałe tlenki otrzymane zostaną z innych surowców.

Oto surowce, z których pozyskane zostaną tlenki wymagane do przygotowania fryty:

- **Boraks**, w celu pozyskania 0,1 mola Na₂O, równocześnie jednak dostarczy B₂O₃ w podwójnej ilości (0,2 mola)
- **Kwas borowy**, służący do uzyskania brakującego 0,1 mola B₂O₃
- **Minia ołowiowa**, w celu pozyskania 0,35 mola PbO
- **Węglan wapnia**, w celu pozyskania połowy wymaganej ilości CaO
- **Węglan magnezu**, w celu pozyskania 0,1 mola MgO
- **Kaolin prażony** w celu pozyskania 0,075 mola Al₂O₃, równocześnie jednak dostarczy SiO₂ w podwójnej ilości (0,15 mola)
- **Krzemionka** w celu pozyskania części wymaganego SiO₂ (1,0 mola)

Jak już zostało wspomniane, ilości molowe każdego surowca obliczane są poprzez dzielenie ilości molowej wymaganego tlenku przez ilości molowe, w jakich występuje w rozważanym surowcu.

PbO		TLENKI SKŁADOWE					SUROWIEC	RÓWNO- WAŻNIKI CZĄSTECZ- KOWE	MASY CZĄ- STECZKO- WE	JEDNOSTKI WAGOWE	RECEPTU- RA %
		Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃					
0,35	0,100	0,150	0,100	0,075	0,3	1,15					
0,1			0,2				BORAKS Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	0,1			
				0,1			KWAS BOROWY H ₃ BO ₃	0,1			
0,35							TLENEK OŁOWIU (minia ołowiowa) Pb ₃ O ₄	0,1166			
		0,15					WĘGLAN WAPNIA CaCO ₃	0,15			
			0,1				WĘGLAN MAGNEZU MgCO ₃	0,1			
				0,075		0,15	KAOLIN PRAŻONY Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	0,075			
					1,0		KRZEMIONKA SiO ₂	1,0			
0,35	0,1	0,15	0,1	0,075	0,3	1,15					

ILOŚĆ MOLI SUROWCA W SKŁADZIE FRYTY	
Boraks	0,1
Kwas borowy	0,1
Tlenek ołowiu (Minia ołowiowa)	0,1166
Węglan wapnia	0,15
Węglan magnezu	0,1
Kaolin prażony	0,075
Krzemionka	1,0

SKŁAD MOLOWY MASY SZKLIWA PRZEZNACZONEJ DO MIELENIA W MŁYNIEM KULOWYM	
Fryta	do wyliczenia
Skaleń potasowy	0,05
Kaolin	0,125
Węglan wapnia	0,15
Tlenek cynku	0,1
Krzemionka	0,8

Skład ostatecznie uzyskanego szkliwa, które zostanie poddane mieleniu w młynie kulowym, ma postać podaną w tabeli po prawej stronie. Oprócz fryty, która dostarczy omówionych już tlenków, źródłami tlenków są również:

- **Skaleń potasowy (0,05 mola)**, który dostarczy wymagane 0,05 mola K_2O , jak również 0,05 mola Al_2O_3 i 0,3 mola SiO_2
- **Kaolin (0,125 mola)**, który dostarczy pozostałe 0,125 mola Al_2O_3 , jak również 0,25 mola SiO_2
- **Węglan wapnia (0,15 mola)**, który dostarczy pozostałe 0,15 mola CaO
- **Tlenek cynku (0,1 mola)**, który dostarczy całą wymagana ilość 0,1 mola ZnO
- **Krzemionka (0,8 mola)**, która dostarczy brakujące 0,8 mola SiO_2

W poniższej tabeli wyliczono skład fryty według przedstawionej metody:

SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	JEDNOSTKI WAGOWE	RECEPTURA %
Boraks	0,1	×	381,4	=	38,14	16,5
Kwas borowy	0,1	×	123,7	=	12,37	5,4
Tlenek ołowiu (minia ołowiowa)	0,1166	×	685,6	=	79,94	34,7
Węglan wapnia	0,15	×	100,1	=	15,01	6,5
Węglan magnezu	0,1	×	84,3	=	8,43	3,6
Kaolin prażony	0,075	×	222,1	=	16,66	7,2
Krzemionka	1,0	×	60,1	=	60,10	26,1
					230,65	100,0

Aby uwzględnić zawartość fryty w składzie masy szklawa, trzeba znać jej masę cząsteczkową. W tym celu, należy obliczyć jej wzór cząsteczkowy.

Aby otrzymać wzór cząsteczkowy, wartości łączne w kolumnie RO powinny osiągnąć jedność, co oznacza, że ilości molowe poszczególnych tlenków podzielone są przez łączną wartość tlenków zasadowych (0,7).

0,500 PbO		
0,143 Na ₂ O	0,107 Al ₂ O ₃	1,643 SiO ₂
0,214 CaO	0,429 B ₂ O ₃	
0,143 MgO		
1,000		

- Wzór cząsteczkowy należy sprawdzić pod kątem poprawności wedle zasad omówionych powyżej.
- Poprzez pomnożenie liczby tlenków zgodnie ze wzorem przez ich masę cząsteczkową i zsumowanie uzyskanych wyników, można otrzymać poszukiwaną masę cząsteczkową.

TLENKI	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	JEDNOSTKI WAGOWE
PbO	0,5	×	223,2	=	111,60
Na ₂ O	0,143	×	62,0	=	8,87
CaO	0,214	×	56,1	=	12,00
MgO	0,143	×	40,3	=	5,76
Al ₂ O ₃	0,107	×	101,97	=	10,91
B ₂ O ₃	0,429	×	69,6	=	29,86
SiO ₂	1,643	×	60,1	=	98,74
MASA CZĄSTECZKOWA FRYTY =					277,74

Uzupełniając skład masy do produkcji szkliwa, należy zastąpić niewiadomą w tabeli składu (patrz powyżej) wartością 0,7 mola fryty, jako że jej ilość została przewidziana na 0,7 mola w kolumnie RO tabeli składu.

Ostatecznie, należy podać skład masy do produkcji szkliwa poprzez podzielenie ilości molowej surowców przez ich masy cząsteczkowe, a następnie – wyliczenie składu procentowego.

SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	JEDNOSTKI WAGOWE	RECEPTURA %
Fryta	0,7	×	277,74	=	194,418	59,7
Skaleń potasowy	0,05	×	556,66	=	27,833	8,5
Kaolin	0,125	×	258,1	=	32,262	9,9
Węglan wapnia	0,15	×	100,1	=	15,015	4,6
Tlenek cynku	0,1	×	81,4	=	8,140	2,5
Krzemionka	0,8	×	60,1	=	48,080	14,8
Krzemionka	1,0	×	60,1	=	60,10	26,1
					325,748	100,0

1.6 Obliczanie wzoru Segera na podstawie receptury (przy wykorzystaniu teoretycznych wzorów surowców)

Zadana jest następująca receptura szkliva:

Węglan wapnia (CaCO_3)	10
Litargit (tlenek ołowiu - PbO)	50
Krzemionka (SiO_2)	40
	100

Receptura szkliva obejmuje surowce wyrażone w jednostkach wagowych. W celu ustalenia wzoru cząsteczkowego szkliva, należy postąpić zgodnie z następującymi zaleceniami:

Należy sporządzić tabelę 4-kolumnową: Surowiec – Jednostki wagowe – Masy cząsteczkowe – Równoważniki cząsteczkowe.

Następnie, należy podzielić masę każdego surowca przez jego masę cząsteczkową i umieścić uzyskaną liczbę w kolumnie "równoważniki cząsteczkowe". Liczby widniejące w tej kolumnie wyrażają ilości molowe odpowiadające masom surowców określonych w recepturze szkliva.

SUROWIEC	JEDNOSTKI WAGOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
Węglan wapnia	10	÷	100	=	0,1
Litargit (PbO)	50	÷	223	=	0,224
Krzemionka (SiO ₂)	40	÷	60	=	0,666
	100				

Następnie, należy sporządzić następującą tabelę o odpowiedniej liczbie kolumn w celu umieszczenia ilości molowych tlenków uzyskanych z poszczególnych surowców. W ostatnim wierszu, wyliczana jest łączna wartość w poszczególnych kolumnach, jakkolwiek w niniejszym przykładzie wyniki są oczywiste, ponieważ wykorzystane tworzywa mają prosty skład i każdy dostarcza jednego tlenku.

SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE	PbO	CaO	SiO ₂
Węglan wapnia	0,1		0,1	
Litargit (PbO)	0,224	0,224		
Krzemionka (SiO ₂)	0,666			0,666
		0,224	0,100	0,666

Na podstawie ilości molowych tlenków podanych w Tabeli, należy przystąpić do obliczenia wzoru SEGERA szklivi.

Należy umieścić tlenki w odpowiednich grupach i zsumować tlenki należące do grupy RO (topniki):

0,224 PbO	0,666 SiO ₂
0,1 CaO	
<hr/>	
0,324	

Ponieważ topniki (RO&R₂O) muszą być równe jedności, należy podzielić ilości molowe wszystkich tlenków przez ich sumę (0,324):

$$\text{PbO } 0,224 \div 0,324 = 0,691$$

$$\text{CaO } 0,1 \div 0,324 = 0,309$$

$$\text{SiO}_2 \ 0,666 \div 0,324 = 2,05$$

Otrzymamy wzór SEGERA:

0,691 PbO	2,05 SiO ₂
0,309 CaO	



PRZYKŁAD

Wyliczanie wzoru SEGERA na podstawie składu
(z wyjątkiem skalenia potasowego, użyte zostaną wzory
teoretyczne materiałów)

Zadany jest następujący skład masy do produkcji szkliwa:

Skaleń potasowy	45
Kolemanit	10
Talk	10
Dolomit	10
Węglan wapnia	5
Tlenek cynku	5
Kaolin	5
Krzemionka	30

Dany jest wzór cząsteczkowy skalenia potasowego, podobnie jak jego masa cząsteczkowa:

0,74 K_2O	1,026 Al_2O_3	6,34 SiO_2	Masa cząsteczkowa: 571
0,26 Na_2O			

W celu dokonania analizy składu, należy sporządzić tabelę podobną do tej, którą opracowano na potrzeby poprzedniego przykładu:

SUROWIEC	JEDNOSTKI WAGOWE		MASY CZĄSTECZKOWE	=	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
Skaleń potasowy	45	÷	571	=	0,078
Kolemanit	10	÷	206	=	0,048
Talk	10	÷	378	=	0,026
Dolomit	10	÷	184	=	0,054
Węglan wapnia	5	÷	100	=	0,05
Tlenek cynku	5	÷	81	=	0,061
Kaolin	5	÷	258	=	0,019
Krzemionka	30	÷	60	=	0,5

Następnie, należy sporządzić kolejną tabelę, wedle instrukcji podanych w poprzednim przykładzie, o odpowiedniej liczbie kolumn, aby podać ilości molowe tlenków uzyskanych z poszczególnych tworzyw. W ostatnim wierszu, jak już wcześniej zaznaczono, powinny się znaleźć łączne wartości ilości tlenków podanych w poszczególnych kolumnach.

SUROWIEC	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
PO SKALEŃ POTASOWY 0,74 K ₂ O 1,026 Al ₂ O ₃ 6,34 SiO ₂ 0,26 Na ₂ O	0,078	0,057	0,02				0,079		0,494
KOLEMANIT CaO·1½ B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0,048			0,048				0,072	
TALK 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	0,026				0,078				0,104
DOLOMIT CaCO ₃ ·MgCO ₃	0,054			0,054	0,054				
WĘGLAN WAPNIA CaCO ₃	0,05			0,05					
TLENEK CYNKU ZnO	0,061					0,061			
KAOLIN Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0,019						0,019		0,038
KRZEMIONKA SiO ₂	0,5								0,5
		0,057	0,02	0,152	0,132	0,061	0,098	0,072	1,136

Tlenki należy umieścić we właściwych grupach, a następnie zsumować zawartości molowe topników:

0,057 K ₂ O		
0,020 Na ₂ O	0,098 Al ₂ O ₃	1,136 SiO ₂
0,152 CaO	0,072 B ₂ O ₃	
0,132 MgO		
0,061 ZnO		
<hr/>		
0,422		

W ostatnim kroku, ilości molowe tlenków należy podzielić przez sumę ilości molowych topników, przy czym łączna wartość topników wynosi 1, a otrzymany wzór SEGERA jest równy:

0,135 K ₂ O		
0,047 Na ₂ O	0,23 Al ₂ O ₃	2,69 SiO ₂
0,360 CaO	0,17 B ₂ O ₃	
0,312 MgO		
0,144 ZnO		
<hr/>		
1,000		

1.7 Poszczególne kroki obliczania wzoru Segera na podstawie receptury

1. Należy podzielić masę każdego surowca przez jego masę cząsteczkową.
2. Należy sporządzić tabelę zawierającą odpowiednią liczbę wierszy i kolumn w celu zamieszczenia: nazw tworzyw, ilości molowych tworzyw i ilości molowych tlenków zawartych w każdym z tworzyw (jak w przykładzie powyżej).
3. Następnie, należy podzielić ilości molowe każdego tlenku figurującego we wzorze cząsteczkowym poszczególnych tworzyw poprzez umieszczenie we właściwych kolumnach.
4. Należy zsumować ilości molowe tlenków w poszczególnych kolumnach.
5. Należy umieścić ilości molowe tlenków w odpowiednich grupach, a następnie zsumować topniki.
6. W ostatniej kolejności, należy uzyskać wzór cząsteczkowy poprzez podział ilości molowej tlenków przez łączną wartość topników, tak by wartość w kolumnie RO wynosiła 1, a tlenki z dwu pozostałych grup ($R_2O_3 - RO_2$) były wyrażone jako proporcje w stosunku do wartości z tej kolumny.



PRZYKŁAD

Złożony - wyliczanie wzoru na podstawie składu (podano skład procentowy wszystkich materiałów)

Należy przeanalizować wysokotemperaturowe (1260÷1280°C) szkliwo przezroczyste o następującym składzie procentowym:

skaleń potasowy	48,6
dolomit	9,3
węglan wapnia	7,7
kaolin	11,3
krzemionka	23,1

Dotychczas w celach edukacyjnych w obliczeniach stosowano teoretyczne wzory tworzyw. Tytułem ilustracji:

kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mcz 258,1
węglan wapnia	CaCO_3	Mcz 100,1
skaleń potasowy	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mcz 556,5
dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Mcz 184,4
krzemionka	SiO_2	Mcz 60,1

Jednakże większość tworzyw ceramicznych pochodzi ze złóż kopalnych i nie odznacza się idealną czystością, gdyż zawiera niewielkie domieszki różnych minerałów lub/i tlenków. W efekcie ich rzeczywiste wzory cząsteczkowe wykazują znaczną zmienność i odbiegają w większym lub mniejszym stopniu od wzoru teoretycznego.

W tabeli podano składy procentowe materiałów użytych w powyższej recepturze.

SUROWIEC	STRATA PRAŻENIA (SP)	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	RAZEM
SKALEŃ POTASOWY	0,65	11,10	2,50	0,20	0,10	19,45	66,00	100
DOLOMIT	47,01	0,07	0,13	31,20	21,20	0,15	0,24	100
WĘGLAN WAPNIA	44,35	—	—	55,09	0,25	0,12	0,19	100
KAOLIN	12,99	0,86	0,74	0,78	0,11	38,06	46,46	100
KRZEMIONKA (SiO ₂)	0,97	0,05	0,05	1,01	—	0,36	97,56	100

Warto zaznaczyć, że składniki materiałów, które przechodzą w stan lotny podczas wypalania, wliczane są do straty prażenia i nie są uwzględniane w obliczeniach.

Jak można stwierdzić na podstawie analizy tabeli powyżej, tworzywa takie jak dolomit i węglan wapnia wykazują wysoką wartość SP ze względu na wysoką zawartość węglanów. Także kaolin odznacza się wysokimi stratami prażenia. Zawiera bowiem znaczne ilości H₂O, która odparowuje podczas wypalania.

KROK 1

Należy pomnożyć masę każdego tlenku z receptury przez masę surowca przewidzianą w produkcji szkliwa i podzielić uzyskany wynik przez 100. W tym celu należy zastosować powszechnie znane równanie.

PRZYKŁAD: Aby ustalić, ile K_2O zawartego w skaleniu potasowym zostanie dodana do masy w 48,6 gramach tego surowca, trzeba rozwiązać poniższą proporcję: W 100 gramach skalenia znajduje się 11,10 gramów K_2O . Jaka ilość K_2O znajdzie się w 48,6 grama skalenia?

100	11,10
48,6	X

$$X = (11,10 \times 48,6) : 100 \text{ itp.}$$

Postępując podobnie z wartościami podanymi dla każdego surowca do produkcji szkliwa, otrzymuje się następujące wyniki:

SKALEŃ POTASOWY	
K_2O	11,10 x 48,6 : 100 = 5,395
Na_2O	2,50 x 48,6 : 100 = 1,215
CaO	0,20 x 48,6 : 100 = 0,097
MgO	0,10 x 48,6 : 100 = 0,049
Al_2O_3	19,45 x 48,6 : 100 = 9,453
SiO_2	66,00 x 48,6 : 100 = 32,076

WĘGLAN WAPNIA	
CaO	55,09 x 7,7 : 100 = 4,242
MgO	0,25 x 7,7 : 100 = 0,019
Al_2O_3	0,12 x 7,7 : 100 = 0,009
SiO_2	0,19 x 7,7 : 100 = 0,015

KRZEMIONKA				
K₂O	0,05	x	23,1	: 100 = 0,012
Na₂O	0,05	x	23,1	: 100 = 0,012
CaO	1,01	x	23,1	: 100 = 0,233
Al₂O₃	0,36	x	23,1	: 100 = 0,083
SiO₂	97,56	x	23,1	: 100 = 22,536

DOLOMIT				
K₂O	0,07	x	9,3	: 100 = 0,007
Na₂O	0,13	x	9,3	: 100 = 0,012
CaO	31,2	x	9,3	: 100 = 2,902
MgO	21,2	x	9,3	: 100 = 1,972
Al₂O₃	0,15	x	9,3	: 100 = 0,014
SiO₂	0,24	x	9,3	: 100 = 0,022

KAOLIN				
K₂O	0,86	x	11,3	: 100 = 0,097
Na₂O	0,74	x	11,3	: 100 = 0,084
CaO	0,78	x	11,3	: 100 = 0,088
MgO	0,11	x	11,3	: 100 = 0,012
Al₂O₃	38,06	x	11,3	: 100 = 4,301
SiO₂	46,46	x	11,3	: 100 = 5,25

W odpowiednich kolumnach należy wpisać ilości tlenków, a następnie – zsumować ilości wagowe poszczególnych tlenków.

SUROWIEC	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
SKALEŃ POTASOWY	5,395	1,215	0,097	0,049	9,453	32,067
DOLOMIT	0,007	0,012	2,902	1,972	0,014	0,022
WĘGLAN WAPNIA	—	—	4,242	0,019	0,009	0,015
KAOLIN	0,097	0,084	0,088	0,012	4,301	5,250
KRZEMIONKA (SiO ₂)	0,012	0,012	0,233	—	0,083	22,536
	5,511	1,323	7,562	2,052	13,860	59,899

KROK 2

Następnie, należy podzielić sumy wartości w poszczególnych kolumnach (masy) przez masy cząsteczkowe tlenków. Tym sposobem, ustalone zostaną jakie ilości molowe odpowiadają obliczonej masie tlenków.

SUROWIEC	JEDNOSTKI WAGOWE		MASY CZĄSTECZKOWE		RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
K ₂ O	5,511	:	94,2	=	0,059
Na ₂ O	1,323	:	61,98	=	0,021
CaO	7,562	:	56,08	=	0,135
MgO	2,052	:	40,31	=	0,051
Al ₂ O ₃	13,860	:	101,96	=	0,136
SiO ₂	59,899	:	60,09	=	0,997

Tlenki należy uporządkować według grup RO&R₂O - R₂O₃ - RO₂, a topniki (RO&R₂O) zsumować:

0,059 K ₂ O		
0,021 Na ₂ O	0,136 Al ₂ O ₃	0,997 SiO ₂
0,135 MgO		
0,051 ZnO		
<hr/>		
0,266		

W ostatnim kroku, należy podzielić ilości molowe tlenków przez uzyskane sumy topników (0,266), przy czym łączna wartość wagowa topników powinna osiągnąć 1, a wzór SEGERA powinien przedstawiać się następująco:

0,221 K ₂ O		
0,079 Na ₂ O	0,511 Al ₂ O ₃	3,748 SiO ₂
0,508 MgO		
0,192 ZnO		
<hr/>		
1,000		

**PRZYKŁAD**

**Złożony - wyliczanie wzoru Segera na podstawie składu
(podano wzory cząsteczkowe surowców)**

Dany jest następujący skład wagowy szkliva:

Węglan ołowiu	60
Pegmatyt	30
Fryta alkaliczna	15

Znane są również wzory cząsteczkowe materiałów:

PEGMATYT		
0,66 K_2O+Na_2O	1,25 Al_2O_3	10 SiO_2
0,33 CaO		
Mcz 798,40		

FRYTA ALKALICZNA		
0,6 K_2O+Na_2O	0,05 Al_2O_3	2,79 SiO_2
0,4 CaO		
Mcz 238,88		

Należy podzielić masę każdego surowca przez jego masę cząsteczkową i umieścić uzyskaną liczbę w kolumnie "równoważniki cząsteczkowe".

SUROWIEC	JEDNOSTKI WAGOWE	MASY CZĄSTECZKOWE	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
WĘGLAN OŁOWIU $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	60	: 775,61	= 0,077
PEGMATYT 0,66 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1,25 Al_2O_3 10 SiO_2 0,33 CaO	30	: 798,4	= 0,038
FRYTA ALKALICZNA 0,6 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0,05 Al_2O_3 2,79 SiO_2 0,4 $\text{CaO} + \text{MgO}$	15	: 238,88	= 0,063
105			

Następnie, należy sporządzić następującą tabelę:

SUROWIEC	MOLE	PbO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO} + \text{MgO}$	Al_2O_3	SiO_2
		0,231				
WĘGLAN OŁOWIU $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	0,077	0,077 X 3				
PEGMATYT 0,66 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1,25 Al_2O_3 10 SiO_2 0,33 CaO	0,038		0,025 0,038 X 0,66	0,13 0,038 X 0,33	0,048 0,038 X 1,25	0,38 0,038 X 10
FRYTA ALKALICZNA 0,6 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0,05 Al_2O_3 2,79 SiO_2 0,4 $\text{CaO} + \text{MgO}$	0,063		0,38 0,063 X 0,6	0,025 0,063 X 0,4	0,003 0,063 X 0,05	0,176 0,063 X 2,79
	Suma	0,231	0,063	0,038	0,051	0,556

Należy umieścić ilości moli tlenków w odpowiednich grupach i zsumować ilości topników:

0,231 PbO		
0,063 K ₂ O+Na ₂ O	0,051 Al ₂ O ₃	0,556 SiO ₂
0,038 CaO+MgO		
<hr/>		
0,332		

Postępując w omówiony sposób, należy podzielić masę każdego tlenku przez łączną wartość wagową topników (0,332), aby uzyskać prawidłowy wzór SEGERA:

0,696 PbO		
0,190 K ₂ O+Na ₂ O	0,154 Al ₂ O ₃	1,67 SiO ₂
0,114 CaO+MgO		

1.8 Obliczanie wzoru Segera na podstawie receptury

Dana jest następująca receptura szklivi:

SiO₂	46,5
Al₂O₃	14,6
TiO₂	3,1
Fe₂O₃	11,8
CaO	9,5
MgO	5,0
K₂O	1,6
Na₂O	2,5
	<hr/>
	94,6

Należy sporządzić następującą tabelę i, w standardowy sposób, podzielić masę tlenków przez ich masy cząsteczkowe, aby uzyskać ich równoważniki cząsteczkowe.

TLENKI	JEDNOSTKI WAGOWE	MASY CZĄSTECZKOWE	RÓWNOWAŻNIKI CZĄSTECZKOWE
SiO_2	46,5	:	60 = 0,775
Al_2O_3	14,6	:	102 = 0,143
TiO_2	3,1	:	80 = 0,039
Fe_2O_3	11,8	:	160 = 0,074
CaO	9,5	:	56 = 0,170
MgO	5,0	:	40 = 0,125
K_2O	1,6	:	94 = 0,017
Na_2O	2,5	:	62 = 0,040

Należy umieścić ilości moli tlenków we właściwych grupach:

0,017 K_2O		
0,040 Na_2O	0,143 Al_2O_3	0,556 SiO_2
0,170 CaO	0,074 Fe_2O_3	0,039 TiO_2
0,125 MgO		
0,352		

Należy podzielić masę każdego tlenku przez łączną wartość wagową topników (0,352), aby uzyskać wzór SEGERA:

0,048 K_2O		
0,114 Na_2O	0,406 Al_2O_3	2,202 SiO_2
0,483 CaO	0,210 Fe_2O_3	0,111 TiO_2
0,355 MgO		
1,000		

1.9 Obliczanie wartości przelicznika i straty prażenia surowca na szkliwo

Przelicznik podaje ilość tlenków wyrażoną w molach zawartych w zestawie do topienia.

Strata prażenia (SP) oznacza ilość surowca, wyrażoną w molach, traconą podczas wypalania.

PRZYKŁAD:

Obliczyć wartość przelicznika dla boraksu $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Masa cząsteczkowa boraksu wynosi 381,42 a składowe tlenki, które podlegają stopieniu zawarte są w $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, zwanym boraksem kalcynowanym lub bezwodnym boraksem o masie cząsteczkowej 201,20.

OBLICZENIA:

Na podstawie wspomnianych danych można z łatwością obliczyć ilość molową bezwodnego boraksu, znajdującego się w 1 molu boraksu.

381,42	1 mol
201,20	X

$$X = 201,20 \times 1 : 381,42 = 0,527 \text{ mola}$$

Odejmując 0,527 od 1, można uzyskać 0,473, co oznacza, że strata prażenia boraksu wynosi 0,473 mola lub 47,3%.

Dwa dalsze proste obliczenia prowadzą do uzyskania ilości molowych Na_2O i B_2O_3 , stanowiących przeliczniki dla danych tlenków.

Boraks bezwodny, jak już zostało wspomniane, ma masę cząsteczkową równą 201,20 i składa się z:

Na_2O (o masie cząsteczkowej = 62) i $2\text{B}_2\text{O}_3$

Mcz tlenku B_2O_3 wynosi 69,6, więc jego zawartość w boraksie wynosi:
 $2(\text{B}_2\text{O}_3) = 69,6 \times 2$

Czyli: $62 + (2 \times 69,6) = 201,20$.

Po dokonaniu wyliczeń, otrzymujemy następujące wyniki:

- a)
- | | |
|--------|-------|
| 381,42 | 1 mol |
| 62 | X |
- $X = 62 : 381,42 = 0,162$ mola Na_2O ,
 stanowiący przelicznik tlenku
- b)
- | | |
|-------------------|-------|
| 381,42 | 1 mol |
| $(69,6 \times 2)$ | X |
- $X = (69,6 \times 2) : 381,42 = 0,365$ mola B_2O_3 ,
 stanowiący jego przelicznik

Podsumowując: 1 mol boraksu wykorzystany do produkcji szkliwa, dostarcza do stopienia 0,162 mola Na_2O i 0,365 mola B_2O_3 , razem 0,527 mola. Jednocześnie, wykazuje stratę prażenia wysokości 0,473 mola lub 47,3%.

1.10 Obliczanie receptury szklivi na podstawie wzoru Segera z uwzględnieniem fryty i surowców, które zostaną zmielone w młynie kulowym

Zadany jest wzór Segera określający szklivo fajansowe wypalane w temperaturze $1060 \div 1100^\circ\text{C}$.

0,2 K_2O		
0,1 Na_2O	0,25 Al_2O_3	3,5 SiO_2
0,2 CaO	0,2 B_2O_3	0,1 SnO_2
0,3 PbO		
0,2 ZnO		

Na potrzeby niniejszego obliczenia, wykorzystane zostaną wzory teoretyczne surowców, czyli skalenia potasowego, węglanu wapnia, minii ołowiowej, tlenku cynku, kaolinu, krzemionki i tlenku cyny.

Obliczenia zostaną przeprowadzone w dwóch krokach:

- obliczenie składu zestawu wyjściowego na frytę,
- obliczenie zawartości kaolinu i tlenku cyny, które zostaną dodane do fryty na etapie mielenia w młynie kulowym.

W kolejnej tabeli uwzględniono wszystkie surowce.

TLENKI SKŁADOWE										SUROWIEC	RÓWNOWAŻ- NIKI CZĄ- STECZKOWE	MASY CZĄ- STECZKOWE	JEDNOSTKI WAGOWE
K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	SnO ₂					
0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,25	0,2	3,5	0,1					
0,2		0,2					1,2			SKALEŃ POTASOWY K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	0,2	556	111,2
	0,1					0,2				BORAKS Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	0,1	381	38,1
		0,2								WĘGLAN WAPNIA CaCO ₃	0,2	100	20
			0,3							MINIA OŁOWIOWA Pb ₃ O ₄	0,3	686 ÷ 3	68,6
				0,2						TLENEK CYNKU ZnO	0,2	81,4	16,3
					0,05		0,1			KAOLIN Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0,05	258	12,9
							2,2			KRZEMIONKA SiO ₂	2,2	60	132
								0,1		TLENEK CYNY SnO ₂	0,1	151	15,1
0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,25	0,2	3,5	0,1					

Do przygotowania fryty wykorzystane zostaną następujące surowce, wymienione w poprzedniej tabeli:

SUROWIEC	RECEPTURA			
Skaleń potasowy	111,2	jednostek wagowych	lub	28,8%
Boraks	38,1	jednostek wagowych	lub	9,9%
Węglan wapnia	20,0	jednostek wagowych	lub	5,2%
Minia ołowiowa	68,6	jednostek wagowych	lub	17,8%
Tlenek cynku	16,3	jednostek wagowych	lub	4,2%
Krzemionka	132,0	jednostek wagowych	lub	34,1%
	386,2	jednostek wagowych	lub	100%

Ponieważ niektóre materiały z powyższej tabeli zawierają substancje lotne, konieczne jest obliczenie całkowitych strat prażenia w składzie fryty.

Uwzględniając to, że boraks, węglan wapnia i minia ołowiowa wykazują SP w wysokości, odpowiednio, 47,2%, 44% i 23% należy wyliczyć:

- 38,1 jednostek wagowych boraksu zmniejszy się o 18 jednostek wagowych podczas wypalania
- 20,0 jednostek wagowych węglanu wapnia zmniejszy się o 8,8 jednostek wagowych
- 68,6 jednostek wagowych minii ołowiowej zmniejszy się o 1,6 jednostek wagowych

CAŁKOWITA STRATA PRAŻENIA: 28,4

Oznacza to, że z wyjściowych 386,2 jednostek wagowych pozostanie: $386,2 - 28,4 = 357,8$ jednostek wagowych fryty po wytopieniu.

Skład masy do produkcji szkliwa, która ma zostać poddana mieleniu w młynie kulowym, przedstawia się następująco:

Fryta	357,8	jednostek wagowych
Kaolin	12,9	jednostek wagowych
Tlenek cyny	15,1	jednostek wagowych

w ostatnim kroku należy obliczyć skład procentowy receptury:

Fryta	100,0	jednostek wagowych	lub	92,8%
Kaolin	3,6	jednostek wagowych	lub	3,3%
Tlenek cyny	4,2	jednostek wagowych	lub	3,9%
	107,8		lub	100%

1.11 Masy cząsteczkowe tlenków podstawowych

WZORY CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE
Tlenki zasadowe – RO&R₂O		
Tlenek sodu	Na ₂ O	61,9789
Tlenek potasu	K ₂ O	94,1960
Tlenek litu	Li ₂ O	29,8814
Tlenek wapnia	CaO	56,0774
Tlenek strontu	SrO	103,6194
Tlenek magnezu	MgO	40,3044
Tlenek baru	BaO	153,3264
Tlenek ołowiu	PbO	223,1994
Tlenek cynku	ZnO	81,3894
Tlenki obojętne – R₂O₃		
Tlenek glinu	Al ₂ O ₃	101,9613
Tlenek żelaza III	Fe ₂ O ₃	159,6882
Tlenek boru	B ₂ O ₃	69,6202
Tlenki kwasowe – RO₂		
Dwutlenek krzemu	SiO ₂	60,0843
Pięciotlenek fosforu	P ₂ O ₅	141,9445
Dwutlenek tytanu	TiO ₂	79,8658
Dwutlenek cyny	SnO ₂	150,7088
Dwutlenek cyrkonu	ZrO ₂	123,2228

1.12 Masy cząsteczkowe tlenków barwiących

WZORY CZĄSTECZKOWE		MASY CZĄSTECZKOWE
Tlenki zasadowe – RO&R₂O		
Tlenek miedzi II	CuO	79,5454
Tlenek kobaltu II	CoO	74,9326
Tlenek manganu II	MnO	70,9374
Tlenek manganu IV	MnO ₂	86,9368
Tlenek niklu	NiO	74,6928
Tlenek wanadu	V ₂ O ₅	181,8800
Tlenek chromu	Cr ₂ O ₃	151,9904
Tlenek antymonu	Sb ₂ O ₃	291,5182
Tlenek srebra	Ag ₂ O	231,7358
Tlenek żelaza II	FeO	71,8444
Tlenek żelaza III	Fe ₂ O ₃	159,6882
Tlenek molibdenu	MoO ₃	143,9382
Tlenek uranu	U ₃ O ₈	842,0819
Tlenek prazeodymu	PrO ₂	172,9064
Tlenek bizmutu	Bi ₂ O ₃	465,9590

Rozdział 2

Metody formowania wyrobów ceramicznych

2.1 Przegląd metod formowania

Formowanie przez prasowanie (wilgotność 1 – 10 %)

- prasowanie wilgotne lub na mokro
- zagęszczanie wibracyjne
- prasowanie na sucho (prasowanie osiowe)
- prasowanie na ciepło lub gorąco (również prasowanie termoplastyczne)
- prasowanie izostatyczne (Cold Isostatic Pressing) na mokro
- prasowanie izostatyczne (CIP) na sucho
- formowanie detonacyjne

Formowanie plastyczne (wilgotność 15 – 25 %)

- formowanie rotacyjne (ciągnięcie, walcowanie itp.)
- formowanie liniowe (wytłaczanie)
- formowanie z wykorzystaniem złomu szamotowego

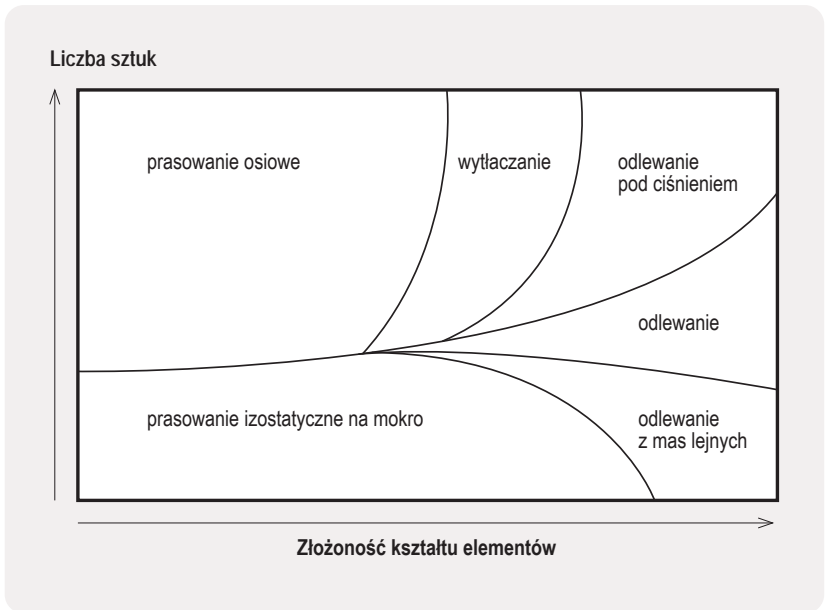
Formowanie przez odlewanie (wilgotność 15 – 40 %)

- „odlewanie standardowe” (przy ciśnieniu otoczenia i temperaturze pokojowej) – we wszystkich wariantach, takich jak odlewanie próżniowe, odlewanie w fazie stałej, odlewanie skojarzone, etc.
- odlewanie ciśnieniowe
- odlewanie na ciepło (często połączone z odlewaniem ciśnieniowym)
- odlewanie pod ciśnieniem (formowanie termoplastyczne)
- wtryskiwanie wysokociśnieniowe
- odlewanie elektroforetyczne

2.2 Kryteria wyboru metody formowania

- struktura przestrzenna wyrobu lub półfabrykatu
- wymogi jakościowe wyrobu lub półfabrykatu
- właściwości masy lub surowca
- technologia obróbki masy lub możliwości zakupu masy
- technologie lub sprzęt potrzebny po formowaniu
- liczba sztuk i różnorodność wyrobów
- realna do uzyskania cena wyrobu lub półfabrykatu (koszty)
- kwalifikacje pracowników
- „środowisko techniczne” (tj. wyrób narzędzi, możliwość dokupienia materiałów pomocniczych itp.)

2.3 Metoda formowania w zależności od kształtu i liczby elementów



Rysunek 1. Wybór metod formowania w zależności od kształtu i liczby elementów

2.4 Ocena metod formowania

METODY FORMOWANIA	WYMAGANIA						
	Złożoność kształtu	Gęstość formowania	Powierzchnia	Tekstura (jak najmniejsza)	Liczba elementów	Wydatki na sprzęt/narzędzia (możliwie najniższe)	Koszty montażu (możliwie najniższe)
Prasowanie osiowe	7	3	2	4	2	7	3
Prasowanie izostaticzne (na mokro)	4	1	5	1	7	1	5
Prasowanie izostaticzne (na sucho)	6	2	6	2	3	3	6
Wyłaczanie (prasa śrubowa/ prasa hydrauliczna)	8	7	7	8	1	6	2
Odlewanie pod ciśnieniem (formowanie termoplastyczne)	1	8	1	7	6	8	4
Odlewanie z mas lejnych (standardowe odlewanie)	2	5	8	6	8	2	1
Odlewanie ciśnieniowe	3	4	4	3	5	5	7
Odlewanie roztworu	5	6	3	5	4	4	8

Tabela 1. Ocena metod formowania z uwagi na wymagane właściwości (według Kriegesmann'a)

(1 = metoda spełnia wymagania w najwyższym stopniu;

8 = metoda spełnia wymagania w najniższym stopniu)

2.5 Prasowanie osiowe

- Metoda formowania, w której wykorzystywane są materiały o dużej sypkości (najkorzystniej – granulaty) o wilgotności nie przekraczającej 10%.
- Metoda formowania wykorzystująca ciśnienie zewnętrzne, które może mieć charakter jedno-, wielosiowy, jak również równomiernie przyłożony na całej powierzchni.

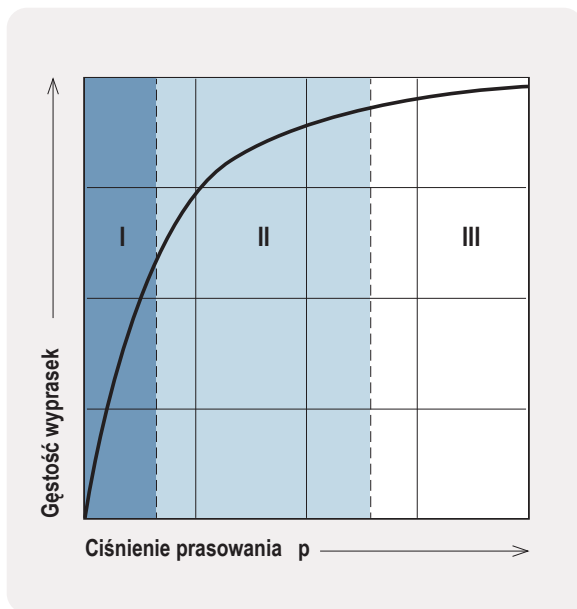
Prasowanie osiowe ma następujące zalety:

- można osiągnąć znaczną gęstość wyprasek
- wysoki stopień jednorodności przestrzennej, wytrzymałość wyrobu niewypalonego i odpowiednie do wyrobów z ostrymi krawędziami
- można formować materiały nieplastyczne
- niewielka wilgotność formowania, a zatem i krótszy czas suszenia
- nie zachodzi kurczenie, a zatem – nie powstają pęknięcia ani zniekształcenia powstałe wskutek suszenia
- wysoka wydajność w związku z możliwością pełnej automatyzacji procesu

Wybrane dziedziny zastosowania:

- przemysł produkcji płytek ceramicznych
- przemysł produkcji porcelany (wyroby płaskie)
- przemysł materiałów ogniotrwałych
- produkcja proszków ściernych
- produkcja rur kominowych
- ceramika techniczna (tworzywa funkcjonalne)

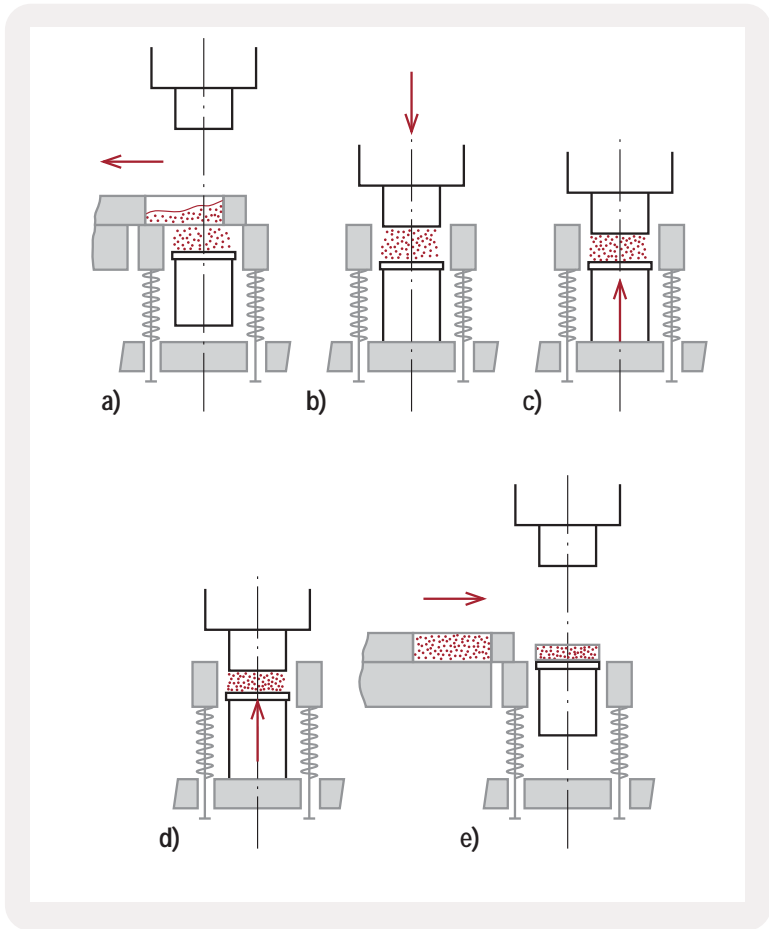
2.6 Gęstość wyprasek jako funkcja ciśnienia prasowania



Rysunek 2. Zależność gęstości wyprasek od ciśnienia w procesie prasowania na sucho. Kolejne etapy zagęszczania I do III

- I) przesuwanie się i zmiana konfiguracji granulatu
- II) plastyczne zniekształcenie granulatu
- III) zniszczenie struktury granulatu

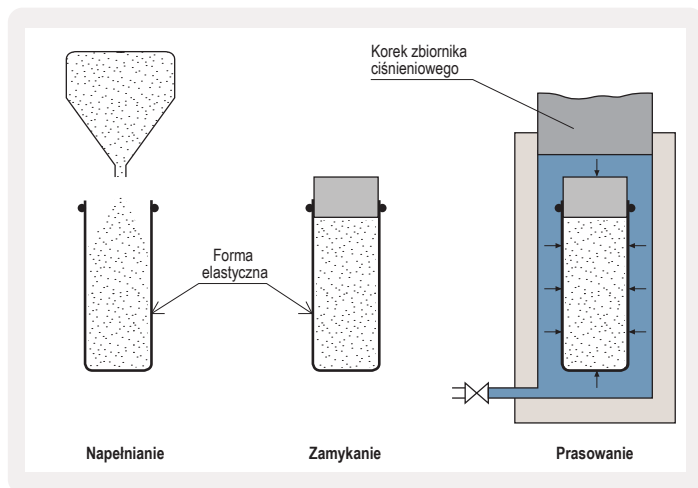
2.7 Cykle pracy prasy osiowej (prasa do formowania płytek ceramicznych)



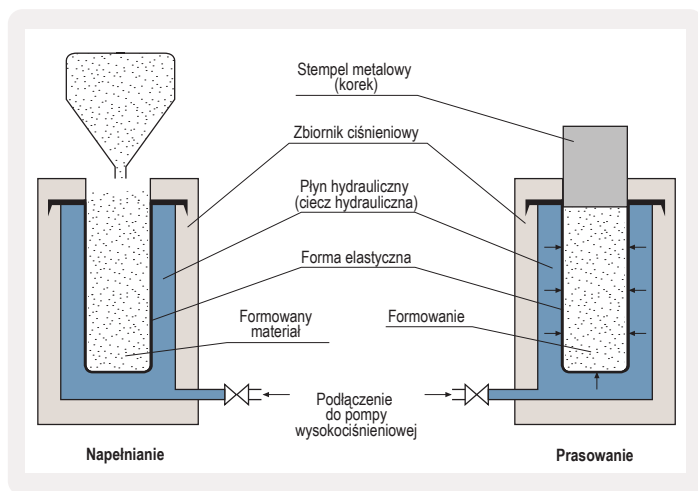
Rysunek 3. Etapy technologiczne prasowania płytek ceramicznych

- wypełnienie formy i zgarnianie
- wstępne zagęszczanie stemplem górnym
- prasowanie wstępne za pomocą dolnego stempla
- prasowanie końcowe za pomocą dolnego stempla
- wyrzucanie wyrobu

2.8 Metoda prasowania izostatycznego (podstawowe zasady)



Rysunek 4. Prasowanie izostatyczne na mokro

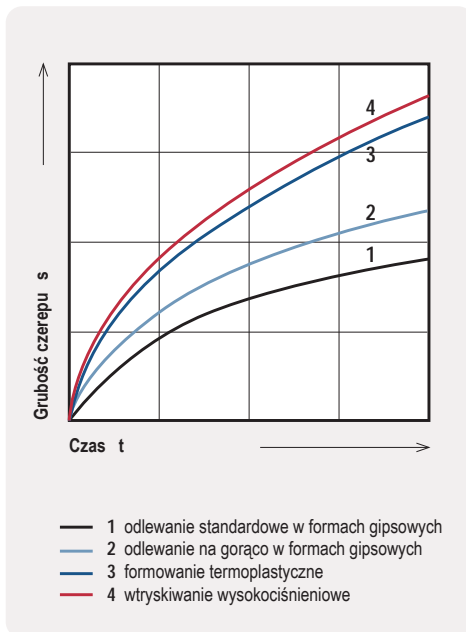


Rysunek 5. Prasowanie izostatyczne na sucho

2.9 Metoda odlewania

Poszczególne procedury odlewania rozróżnia się według następujących kryteriów:

- poziom ciśnienia odlewania:
 - odlewanie standardowe (ciśnienie otoczenia)
 - odlewanie ciśnieniowe (ciśnienie wyższe niż ciśnienie otoczenia)
- sposób formowania czerepu
 - odlewanie pełne (formowanie czerepu w przestrzeni pomiędzy ścianami formy = grubość czerepu uwarunkowana jest odległością między ścianami)
 - odlewanie jednostronne (formowanie czerepu na ścianie formy = grubość czerepu uwarunkowana jest czasem procesu)



- odlewanie skojarzone (pełne i puste odlewanie w ramach tego samego wyrobu)

Do procesu formowania odlewu stosuje się zasadę "pierwiastka czasu", tzn., nabieranie czerepu przebiega proporcjonalnie do funkcji pierwiastka czasu.

Rysunek 6. Grubość czerepu w zależności od czasu procesu dla różnych metod odlewania

Wymagane właściwości masy odlewniczej:

- wysoki ciężar objętościowy, duża zawartość fazy stałej przy niskim udziale procentowym elektrolitów
- niska lepkość (wypełnianie wszystkich detali formowanych elementów)
- stabilność zawiesiny, bez tendencji do osiadania i tiksotropii
- duża szybkość formowania czerepu o gładkiej powierzchni, szybkie dębenie czerepu i łatwe usuwanie odlewu bez defektów
- szeroki zakres upłynniania
- długotrwała i wysoka stabilność
- nieznaczny wpływ na korozję form gipsowych

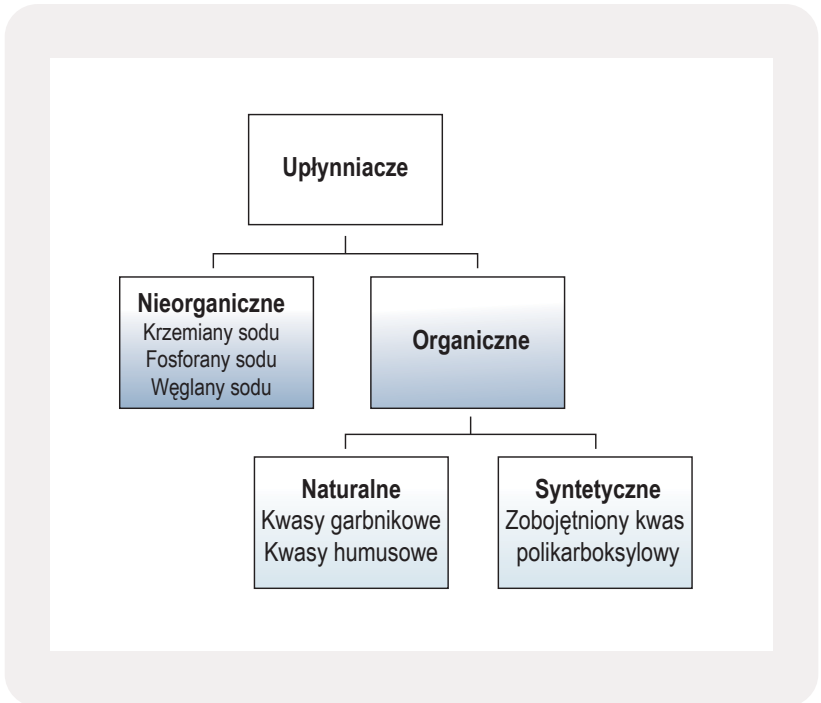
Różne odmiany glin i kaolinów, dostępne na rynku, posiadają różną podatność na upłynnianie. O tym, że jedne typy glin i kaolinów upłynniają się lepiej a inne gorzej decydują ich specyficzne właściwości.

Upłynnacze do odlewania

Jako upłynnacze (elektrolity) sprawdzają się szczególnie sole sodowe, których aniony tworzą związki chemiczne o niskiej rozpuszczalności (np., soda).

Stosuje się też sodowe szkło wodne (krzemian sodu) i polikwasy (np. kwas poliwęglowy).

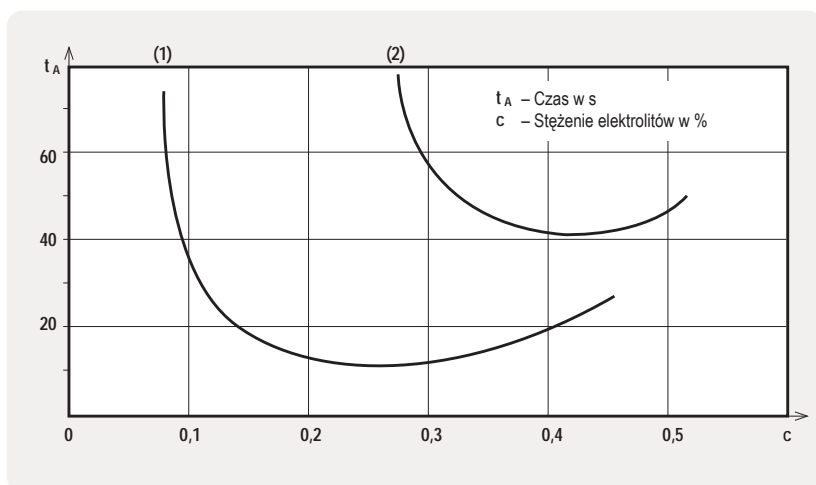
Poniższy diagram przedstawia ogólny podział upłynnaczy:



Optymalna zawartość upłynniaczy

Optymalna zawartość elektrolitów przy stałej ilości wody uzależniona jest od stopniowo wzrastającego stężenia elektrolitów.

Należy sporządzić krzywą upłynniania, która pokazuje zależność czasu wypływu masy od stężenia elektrolitów (patrz Rysunek 7). Czas wypływu mierzy się za pomocą wiskozymetru wypływowego.



Rysunek 7. Krzywe upłynniania – czas wypływu masy lelej w zależności od stężenia węgla sodu

- (1) masa porcelanowa
- (2) masa kamionkowa

Krzywą upłynniania dzieli się na 3 części:

- a. **pole niedostatecznego upłynnienia:** czas wypływu na krzywej ponad minimum (na lewo od minimum) poprzedzający minimum krzywej
- b. **pole optymalnego upłynnienia:** pole stężenia wokół względnego minimum (o wartościach ze znacznego przedziału)
- c. **pole nadmiernego upłynnienia:** segment krzywej, w którym dalsze dodawanie upłynniacza nie zmniejsza lepkości masy leejnej.

Optymalna zawartość upłynniaczy (optymalna zawartość elektrolitów) jest zasadniczo – choć nie tylko – określana na podstawie wartości minimum krzywej upłynniania (rysunek 7). W jej szacowaniu należy wziąć pod uwagę również następujące czynniki:

- możliwie najniższą tiksotropię
- jak największą szybkość nabierania czerepu
- gładkość powierzchni odlewu (dotyczy odlewania pustego)
- jak największą gęstość czerepu
- dużą wytrzymałość odlewu przed wypalaniem, jak również dużą wytrzymałość poprzeczną odlewu wysuszonego
- minimalną zawartość elektrolitów (większa trwałość form gipsowych)
- minimalizację korozji form gipsowych

W produkcji stosuje się, na ogół, masy leejne o wartości stężenia elektrolitów z pola niedostatecznego upłynniania, na krótko zanim krzywa upłynniania osiągnie swoje minimum.

2.10 Gips jako tworzywo na formę odlewniczą

- Gipsy odlewnicze to niemal zawsze mieszanki gipsów o różnych właściwościach, otrzymywanych odmiennymi sposobami
- Gips wytwarzany w piecu zawiera więcej gipsu półwodnego odmiany β , cechującego się wysoką zdolnością absorpcyjną, ale niską wytrzymałością mechaniczną
- Gips wytwarzany w autoklawie zawiera większą ilość odmiany α gipsu półwodnego, charakteryzującego się niską zdolnością absorpcyjną, ale wysoką wytrzymałością

Gips odlewniczy powinien wykazywać następujące właściwości:

- wysoką zdolność absorpcyjną
- korzystną stabilność powierzchniową
- korzystną wytrzymałość (w szczególności przy formowaniu większych elementów)
- szybkie suszenie (uwalnianie wody) po formowaniu

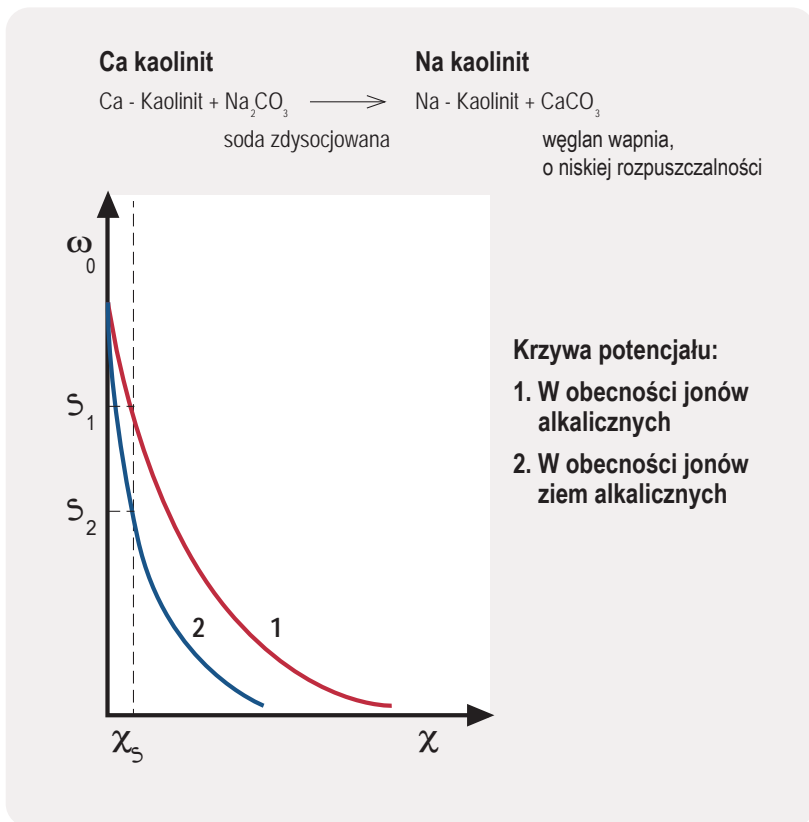
Ponieważ niektóre wymagane właściwości są przeciwstawne, w produkcji form konieczne są rozwiązania kompromisowe.

2.11 Różne parametry gipsu przeznaczonego na formę odlewniczą

	80	78	76	74	72	70
Współczynnik wodno-gipsowy	0,80	0,78	0,76	0,74	0,72	0,70
Rozszerzalność liniowa w %	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20
Aktywna objętość kapilarna w %	50	49	48	47	46	45
Twardość określana metodą wgłębnika N/mm ²	20	22	26	29	31	33

2.12 Potencjał zeta

W cieczy (wodzie), uwodnione jony związane z powierzchnią fazy stałej, powodują stały spadek potencjału wraz z odległością od powierzchni. Różnicę między potencjałem cieczy i potencjałem, stwierdzanym na granicy faz stałej i ciekłej, nazywamy **potencjałem zeta**. **Potencjał Zeta jest wartością mierzalną.**

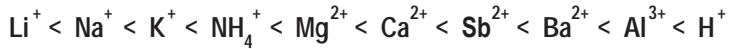


Rysunek 8. Krzywe potencjału zeta różnych jonów

2.13 Charakter jonowy minerałów ilastych

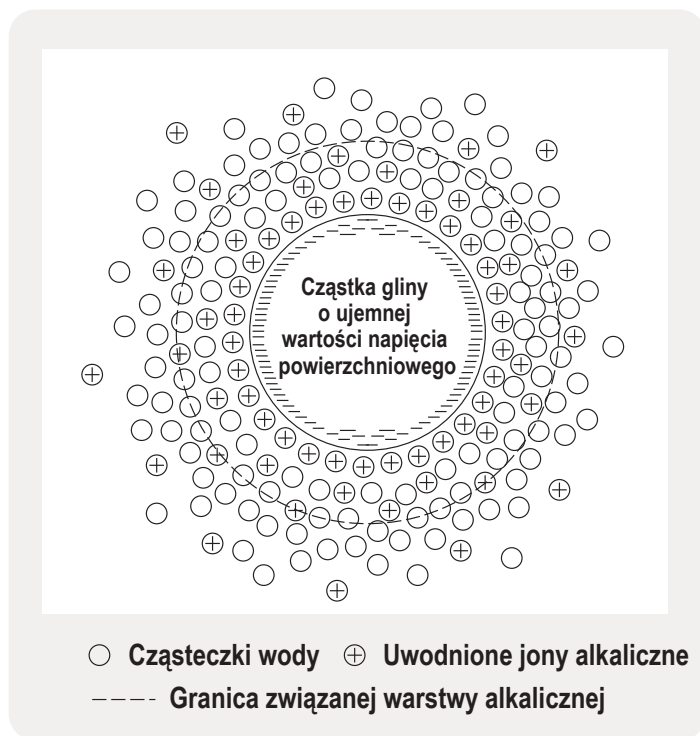
- Na ogół, na powierzchniach kopalnych surowców mineralnych zawierających kaoliny i gliny, znajdują się dwuwartościowe jony Ca^{2+} lub Mg^{2+} . Jednakże, surowce różnią się znacznie pomiędzy sobą stopniem pokrycia powierzchni.
- Kationy powierzchniowe mogą być wymieniane - w tym celu stosuje się „Szereg Hoffmeistera”:

Kationy z lewej strony mogą być wymieniane przez te z prawej strony i vice versa:



Wzrost	←	Grubość warstwy podwójnej	→	Spadek
Wzrost	←	potencjał zeta	→	Spadek
Spadek	←	lepkość	→	Wzrost
Wzrost	←	upłynianie	→	Spadek

Podwójna warstwa rozproszona (warstwa podwójna NERNST'a) składa się z mocno związanej warstwy o grubości ok. 1-2 nm i luźno związanej warstwy ruchomej o grubości ok. 20 nm.



Rysunek 9. Schematyczny obraz podwójnej warstwy rozproszonej

2.14 Odlewanie ciśnieniowe

- Podstawową wadą klasycznego odlewania w formach gipsowych jest powolne nabieranie czerepu
- Z tego powodu opracowano metodę odlewania ciśnieniowego, która zapewnia szybsze nabieranie czerepu
- Ponieważ formy gipsowe nie wytrzymują podwyższonego ciśnienia masy lejnej (do 40 barów), dlatego konieczne jest zastosowanie form z porowatego tworzywa sztucznego
- Wszystkie etapy nabierania czerepu przebiegają zgodnie z prawami filtracji. Grubość czerepu x w zależności od czasu t wyraża się następującym wzorem:

$$x = \frac{1}{O \cdot (1 - P)} \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot dp \cdot P^3}{5 \cdot \eta \cdot (y - 1)}} \sqrt{t}$$

O	powierzchnia właściwa masy
P	porowatość czerepu
dp	różnica ciśnień
η	lepkość wody
y	stosunek objętości lejiwo/cząstki
t	czas

Toteż, w celu uzyskania szybkiego nabierania czerepu:

- należy zwiększyć różnicę ciśnień dp (odlewanie ciśnieniowe)
- zmniejszyć lepkość masy lejnej (dobre upłynnienie i wzrost temperatury)
- zmniejszyć powierzchnię właściwą masy (dodać do masy składniki gruboziarniste)
- należy zapewnić wystarczającą objętość porów czerepu (np., poprzez dodanie do masy lejnej zmielonego suchego złomu)

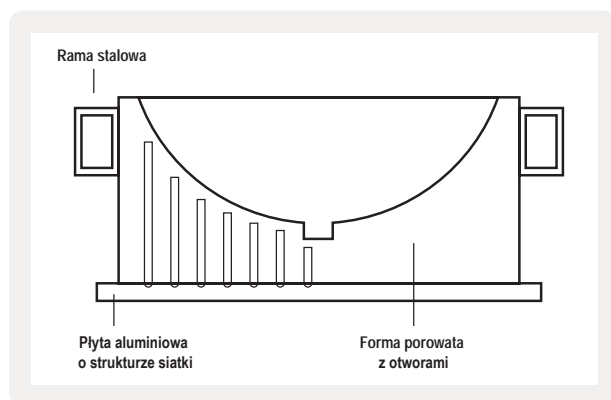
2.15 Etapy odlewania ciśnieniowego

- Zamknięcie formy, kontrolowane podnoszenie ciśnienia zamykania
- Napełnianie pod niskim ciśnieniem (laminarne wlewanie masy lejącej), powietrze uchodzi przez formę porowatą
- Kontrolowany wzrost ciśnienia do uzyskania wartości docelowej, utrzymanej do zakończenia formowania czerepu
- Otwarcie formy, której połowa przytrzymuje czerep poprzez przyłożone podciśnienie
- usunięcie czerepu następuje za pomocą sprężonego powietrza. Jednocześnie filtrat jest wyplukiwany

Technologia ta jest standardowa w produkcji wyrobów stołowych, szczególnie przy formowaniu przedmiotów odlewanych metodą rdzeniową (np. owalne talerze).

- maks. ciśnienie masy lejącej 40 barów
- temperatura masy lejącej ok. 40°C

Metodę tę stosuje się do otrzymywania umywalek i misek ustępowych w wyrobach sanitarnych (Rysunek 10).



Rysunek 10. Widok formy ciśnieniowej umywalki

2.16 Nieprawidłowości w odlewaniu

Błąd	Przyczyna	Środki zaradcze
Nierówności powierzchniowe odlewu	Kieszonki powietrzne, nierównomierne usuwanie gipsu przy ściankach formy	Odlewanie szybkościowe
Pory w odlewie	a. Uwężone powietrze b. Nierówno wysuszone formy odlewnicze	Odpowietrzanie masy lejnej (mieszadło grabkowe, zbiornik kompensacyjny), ciągła kontrola suszenia form
Zniekształcenia, spojenia, zawirowania	Nadmiernie upłynniona masa lejna	Optymalne upłynnienie, odlewanie rotacyjne
Powstanie siatki drobnych pęknięć na powierzchni	separacja cząstek podczas odlewania	Odlewanie rotacyjne
Plamy na odlewie	Rozdzielenie się składników mieszaniny podczas odlewania	Nawilżanie formy, zmiana strumienia masy lejnej
Spoiny (grad)	Złe dopasowanie części formy odlewniczej	Poprawa dopasowania zamków formy

Rozdział 3

Efektywne wykorzystywanie zasobów w przemyśle ceramicznym

Roczna produkcja wyrobów ceramicznych w Europie sięga w przybliżeniu 26 miliardów euro. Przemysł ceramiczny w Unii Europejskiej zalicza się do znaczących konsumentów energii. Udział kosztów zużycia energii w cenie komercyjnych wyrobów ceramicznych wynosi powyżej 30%.

Dyrekcje zakładów ceramicznych muszą udźwignąć potężny ciężar finansowy w związku z rosnącymi kosztami paliwa oraz politycznymi naciskami, aby ograniczyć emisję CO₂.

W niemal wszystkich państwach członkowskich UE funkcjonują obecnie zakłady ceramiczne o zróżnicowanym stopniu optymalizacji technologii produkcyjnych. Natomiast, nakłady energetyczne w obrębie przemysłu ceramicznego utrzymują się na stałym poziomie. Jest to spowodowane, na przykład, dodatkowym zużyciem energii na podniesienie jakości wyrobów lub zwiększeniem stopnia automatyzacji.

3.1 Uwagi ogólne

Niniejszy rozdział został opracowany w układzie odpowiadającym poszczególnym etapom technologicznym. Wiele zaleceń dotyczy więcej niż jednej branży lub jest co najmniej podobnych dla różnych branż. W związku z tym, po każdym zaleceniu zamieszczono symbol branży, do której się stosuje.

Czytając niniejsze opracowanie należy brać pod uwagę to, że tylko niektóre zalecenia będą odpowiadać Państwa branży oraz oczekiwaniom w zakresie możliwych do osiągnięcia korzyści w postaci obniżenia kosztów energii.

Na potrzeby niniejszego podręcznika, podbranże przemysłu ceramicznego opatrzone następującymi symbolami:

- Cegły murarskie – CM
- Cegły klinkierowe – CK
- Dachówki – D
- Wyroby stołowe – ST
- Wyroby sanitarne – SA
- Płytki ścienne i podłogowe – P

Symbole zamieszczono przy zaleceniach, stosujących się do poszczególnych branż.

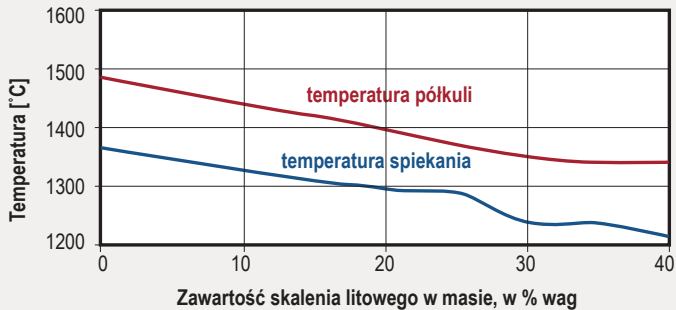
3.2 Zalecenia o znaczeniu uniwersalnym

- Zakład pracujący (w całości lub części) pełną mocą produkcyjną będzie posiadał niższy wskaźnik jednostkowego zużycia energii (JZE) w porównaniu z sytuacją pracy poniżej mocy projektowej.
- Mimo, iż nie wzięto pod uwagę zużycia energii elektrycznej w produkcji ceramicznej, produkcja skojarzona ciepła i energii elektrycznej zawsze może stanowić dobrą decyzję strategiczną do oszczędzania energii i obniżenia kosztów.

3.3 Surowce i masa ceramiczna

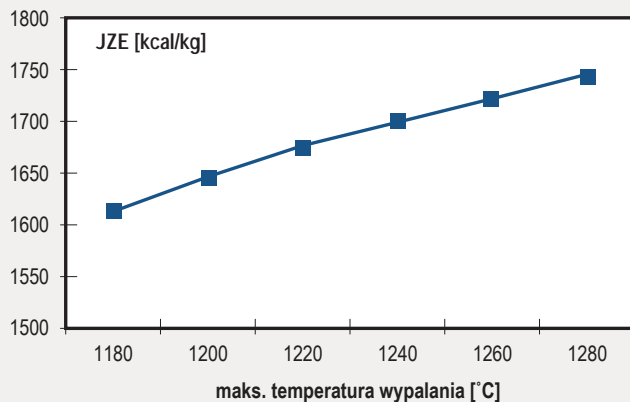
- Dodatki poprawiające izolacyjność wyrobów powinny stanowić dodatkowe źródła energii. Temperatura spalania tych dodatków winna objąć szeroki zakres. Odpadowy grafit /47/, koks ponaftowy /17/ i węglisty /19/ mogą pomóc w osiągnięciu energii spiekania do 800°C (CM).
- Modyfikatory spiekania, jak popioły, odpady szklane, szklane i mineralne wełny lub nisko spiekane ły mogą pomóc w obniżeniu temperatury spiekania lub w produkcji (suszeniu i wypalaniu) lżejszych produktów o takich samych właściwościach mechanicznych /47, 29, 35, 65/ (CM, CK, D).
- Formowanie wymaga plastyczności. Do otrzymania właściwej plastyczności wymagana jest odpowiednia ilość wody. Oszczędzanie wody przez użycie lepszych, łatwych do kształtowania glin lub uszlachetniaczy jest sposobem na oszczędzanie energii suszenia /47, 48, 21, 37/ (CM, CK, D, ST, SA).
- Specjalne dodatki do osiągnięcia efektów powierzchniowych mogą spowodować, że cegły będą miały wygląd cegieł powlekanych. Oszczędza to większe ilości gazu w stosunku do wytwarzania wyrobów powlekanych tradycyjną metodą /21/ (CK).
- Rodzaj wyrobów stołowych ma istotny wpływ na wartość zużycia energii. Istnieje szeroki zakres tworzyw, od wyrobów kamionkowych, przez garncarskie, porcelanę z dodatkiem popiołu kostnego, wyroby ceramiczne nieporowate, aż po twarda porcelanę, charakteryzujących się podobnymi wymaganiami i niewielkim zróżnicowaniem właściwości (największa różnica: odporność na zmywanie w zmywarkach ma znaczenie w zastosowaniach hotelowych) /32/. Twarda porcelana cechuje się najwyższym jednostkowym zużyciem energii JZE (ST).
- Nowe surowce, takie jak skalenie litowe /53/ lub kolemanit /28/, mieszanki skalenii sodowych i potasowych, a także tworzywa

niskowypalające się (miękką porcelana) mogą pomóc w obniżeniu temperatury spiekania o ok. 200°C i w zaoszczędzeniu dużej ilości energii (Rys. 11) /48/ (ST, SA, P).



Rysunek 11. Wpływ dodatku skalenia litowego (spodumenu) jako topnika na temperaturę spiekania. [Thiery SiliCer 2003]

- Wypalanie jednokrotne (bez biskwitowania) oszczędza energię, lecz wymaga specjalnych mas ceramicznych i szkliv (ST).
- Opracowanie optymalnych składów mas opartych na glinach i kaolinach może obniżyć temperatury wypalania o ok. 50°C /55/ (SA, P).



Rysunek 12. Jednostkowe zużycie energii JZE w funkcji temperatury wypalania wyrobów sanitarnych [Friedherz Becker, Riedhammer GmbH 2007]

- Dobranie optymalnego uziarnienia, szczególnie skalen i innych aktywatorów spiekania, obniża temperaturę spiekania poprzez wzrost reaktywności proszków (Rys. 12) /62/. W tym przypadku należy zoptymalizować oszczędność energii spiekania i zużytej energii mielenia, którego wymaga np. skaień (SA).
- Suszenie rozpyłowe wymaga dobrania idealnych proporcji wody do proszku tworzywa w masie lejnej. Oszczędzanie wody przez użycie lepszych lub specjalnych dodatków obniżających zawartość wody w masie lejnej jest sposobem na oszczędzanie energii suszenia (P).
- Mielenie ciągłe oszczędza do 2% wody w masie lejnej oraz podnosi jej temperaturę o około 10°C; obniża także zużycie energii elektrycznej /72/ (P).

3.4 Formowanie

- Istnieje możliwość oszczędzania energii poprzez wytłaczanie nieplastycznej masy. Nie każda masa ceramiczna jest do tego odpowiednia; czasem zaoszczędzona energia suszenia jest pochłaniana w postaci energii elektrycznej zasilającej wytłaczarkę lub na obróbkę wykańczającą /48, 1/ (CM, CK, D).
- Należy starać się utrzymywać temperaturę formowania do momentu załadowania do suszarni /36, 5, 6, 26/ (CM, D, CK).
- Odpowiedni projekt wyrobu może zaoszczędzić ciężar np. cegieł chodnikowych, poprzez zaoszczędzenie masy w części umieszczonej w ziemi. Oszczędności przy projektowaniu są możliwe również dla cegieł licówek. Proste konstrukcje ażurowe pozwalają na zaoszczędzenie energii podczas suszenia lub wypalania na skutek laminarnego przepływu powietrza przez wyrób (CK).

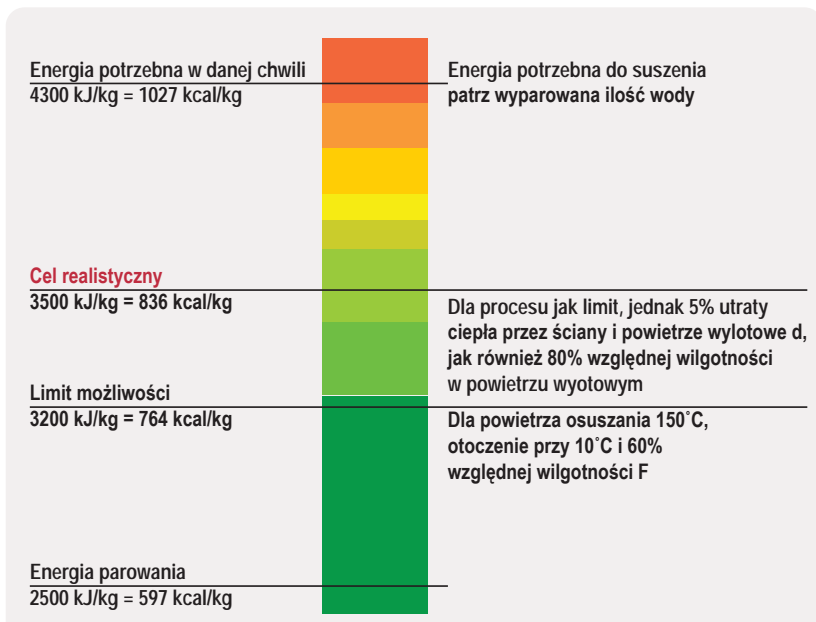
- Precyzyjne zaprojektowanie wyrobów pozwala ograniczyć masę wyrobów, a tym samym – energię suszenia i wypalania (D).
- Suche formowanie pomaga zaoszczędzić energię suszenia, jednak zużywa się więcej energii do formowania, co może wpłynąć na jakość produktu. Istnieje tutaj pewne optimum /21/.
- Im mniej wody potrzeba do formowania, tym mniej należy jej odparować podczas suszenia (ST, SA).
- Prasowanie izostatyczne w stosunku do formowania plastycznego, pozwala zaoszczędzić wodę i sprawia, że suszenie staje się zbędne. Należy stosować prasowanie izostatyczne do jak największej ilości wyrobów; obecnie można przy użyciu tej oszczędnej w wodę metody, formować również misy (ST).
- Najnowsze metody prasowania izostatycznego wymagają nie więcej niż 2% wag. wilgotności granulatu do prasowania (ST).
- Przy tej metodzie formowania nie ma potrzeby suszenia form gipsowych (ST).
- Do izostatycznego prasowania stosuje się granulaty rozpyłowy. Im mniej wody stosuje się do przygotowania mas lejnyc, tym mniej energii zużywa się do suszenia rozpyłowego granulatu (ST).
- Należy dążyć do stosowania mas lejnyc zawierających dużo fazy stałej. W takim przypadku formy gipsowe będą suszone z wykorzystaniem mniejszej ilości energii (ST, SA).
- Precyzyjne zaprojektowanie wyrobów stołowych pozwala uniknąć fragmentów wyrobów, które wymagają dłuższego czasu suszenia i wypalania (ST, SA).
- Im więcej kolorów w dekoracji można zastosować do jednego wypalania, tym mniej energii potrzeba do całkowitego wypalania dekoracji (ST)
- Należy stworzyć przemyślany sposób ustawiania produktów i dekoracji pozwalający na suszenie i wypalanie większych partii

produktu; pozwala to zaoszczędzić energię (ST).

- Właściwy sposób kontroli pozwala na optymalizację procesu produkcji, co prowadzi do obniżenia zużycia energii (ST).
- Zastosowanie nowatorskich, nowoczesnych technik formowania (np. Flexi Flat), które wykorzystują mniejszą ilość form i nie wymagają ich suszenia – oszczędza energię /66/ (ST).
- Zaleca się używanie do linii szkliwienia bardziej efektywnych energetycznie palników, które mogą być wyłączane, gdy nie są potrzebne /64/ (ST).
- Metody odlewania ciśnieniowego pozwalają na uniknięcie suszenia form gipsowych oraz zmniejszają zawartość wody w masie o ok. 2% wag. Wymagają jednak modyfikowanych mas lejnych i dodatkowej energii elektrycznej (SA).
- Należy dbać o przemyślany plan produkcji, gdyż pozwala on na suszenie i wypalanie większych partii produktów, co powoduje oszczędność energii (SA, P).
- Niewielka ilość asortymentów pozwala na optymalizację zużycia energii w procesie produkcji (SA, P).
- Znaki i symbole mogą być wykonywane metodami laserowego znakowania i wtapiania barwników ceramicznych, co nie wymaga energochłonnego wypalania. Metody laserowe mają jeszcze inne zalety: oszczędności materiałowe, ograniczenie braków spowodowanych pęzaniem dekoracji po drugim wypalaniu /67/ (SA, ST).

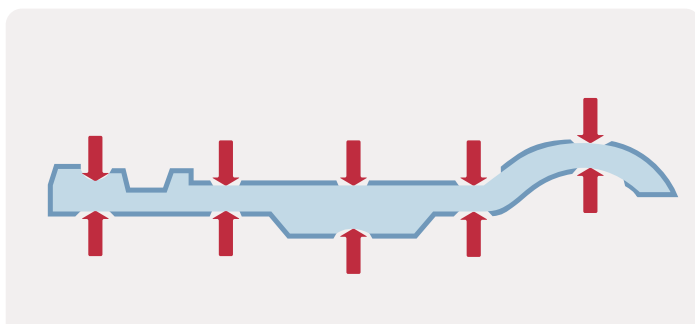
3.5 Suszenie

W przemyśle ceramicznym suszenie rozumiane jest jako parowanie lub ulatnianie się fizycznie związanej wody. Powszechnie wiadomo, że woda charakteryzuje się wysoką pojemnością cieplną ($4,2 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$) oraz bardzo wysokim ciepłem parowania (2500 kJ/kg). Te właściwości powodują wysokie zużycie energii w procesie suszenia. Jedynym celem może być dążenie do zbliżenia się, jak dalece to możliwe, do teoretycznego zużycia energii. Rysunek 13 pokazuje, że w chwili obecnej w przemyśle ceramicznym do 50% całkowitej energii cieplnej jest zużywana w procesie suszenia /49/. W Wielkiej Brytanii, pomimo wielu sztywno tłoczonych mas ceramicznych, w dalszym ciągu do suszenia zużywa się 30% energii /9/ (CM, CK, D).



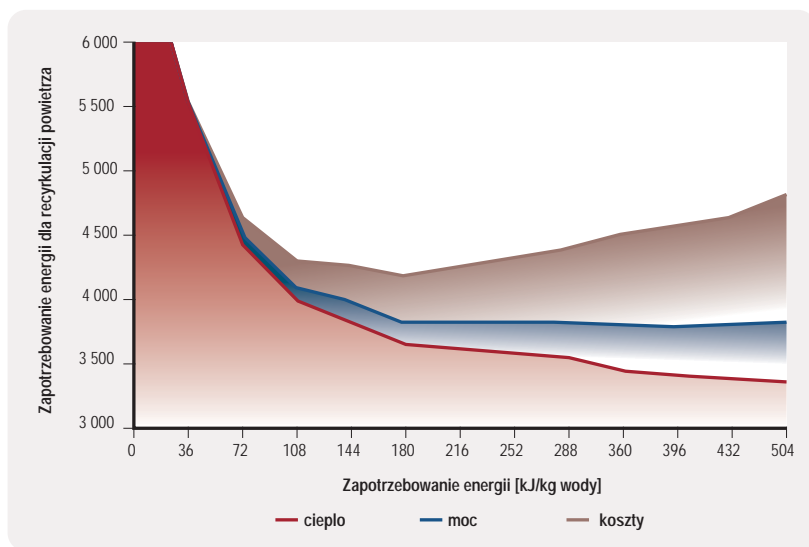
Rysunek 13. Zapotrzebowanie na energię do procesu suszenia

- Popularnym sposobem na zmniejszenie poziomu energii suszenia w starszych zakładach jest sprzężanie suszarni z piecami /7/ (CM, CK, D, SA).
- Obecnie, sprzężanie suszarni z piecami jest stosowane w wielu zakładach, jednak ważne jest także dostosowanie do tego organizacji produkcji poprzez precyzyjne planowanie przerw weekendowych w formowaniu i suszeniu /43/ (CM, CK, D, SA).
- Innym sposobem polepszenia efektywności jest kontrolowanie systemu wentylacja/palnik oraz parametrów atmosfery suszenia /6/ (CM, CK, D, SA).
- Użycie niewielkich ilości powietrza o wysokiej temperaturze zmniejsza poziom strat energii w powietrzu wylotowym /36, 45, 49/ (CM, CK, D, SA).
- Powietrze suszące powinno przepływać przez pustaki ceramiczne /47/ (CM, CK).
- Przepływ piętrzący (Rys. 14) powietrza suszenia jest bardziej efektywny, niż przepływ warstwowy; możliwa jest modernizacja współczesnych suszarek /4/ (D).



Rysunek 14. Przepływ piętrzący jako optymalny sposób suszenia dachówek

- Rysunek 15 pokazuje, iż najniższe koszty energii (cieplnej i elektrycznej) zostaną osiągnięte przy optymalizacji zużycia energii cieplnej i właściwym ruchu powietrza suszącego (CM, CK, D, SA).
- Odpowiedni system ustawczy do wypalania wyrobów ceramicznych oraz gęstość ustawki umożliwi łatwy dostęp powietrza suszenia do większości powierzchni /5/ (CM, CK, D).
- Krótszy czas suszenia, powoduje oszczędzanie energii /5, 6, 41, 44/ (CM, CK, D, SA).
- Należy unikać dodawania wilgoci do osiągnięcia niezbędnej wilgotności atmosfery suszenia - w takim przypadku należy zwiększyć gęstość ustawki /9/ (CM, CK, D, SA).



Rysunek 15. Zapotrzebowanie energii ciepła w funkcji zapotrzebowania energii recykulacji powietrza w suszarkach

- Zmiana kierunku przepływu powietrza może polepszyć jednorodność oraz obniżyć czas suszenia. Zmiana systemu przepływów wewnątrz suszarni może skrócić czas suszenia, jak również poprawić uzysk /9/ (CM, CK, D, SA).
- Dobrym sposobem na optymalizację suszenia jest użycie programu do symulacji procesu suszenia i przekazywanie bieżących danych kontrolnych do specjalistycznych firm /36/ (CM, CK, D, SA).
- W przypadku łączonego systemu suszarni i pieca, dostawa energii przez piec określa jaki poziom energii dostarcza się do suszarni; w przeciwnym wypadku, nieefektywne zużycie energii w suszarni spowoduje nadmierne zużycie energii wypalania /36, 42/ (CM, CK, D, SA).
- System łączący gorące powietrze z pieca z suszarką powinien być dobrze izolowany /47/ (CM, CK, D, SA).
- Większość współczesnych urządzeń oraz technologii suszenia pozwala na zaoszczędzenie do 90% czasu w porównaniu z konwencjonalnym suszeniem /49/ (CM, CK, D).
- Alternatywny system suszenia przy pomocy pary wodnej, nazywany systemem „bez powietrza” (Airless Drying), umożliwia obniżenie czasu suszenia nawet do 80% /63/ (CM, CK, D).
- Dostępny jest również nowy system promienników podczerwieni, który może być zasilany wieloma różnymi gazami. System taki jest łatwy do kontroli i bardzo efektywny energetycznie. Może ponadto być zastosowany do istniejących szaf suszarniczych /64/ (CM, CK, D).
- Zastosowanie nowoczesnych systemów podstawek, takich jak pokazane na rysunkach 16, 17 i 18, może prowadzić do obniżenia zużycia energii /49/ (CK).



Rysunek 16. Podstawka kanałowa do cegieł klinkierowych /49/



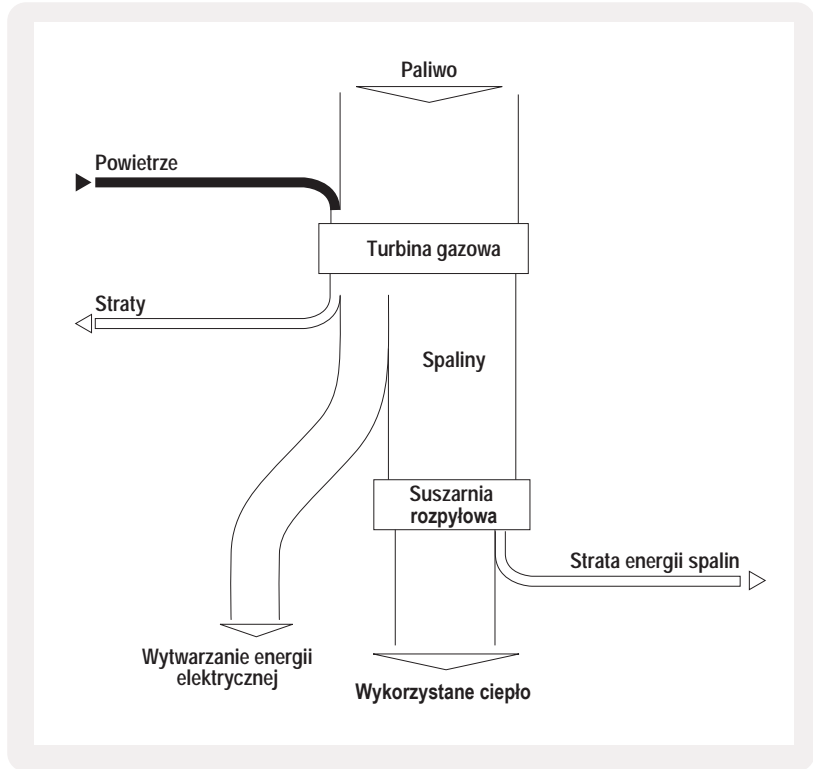
Rysunek 17. Podstawka kanałowa do dachówek /49/



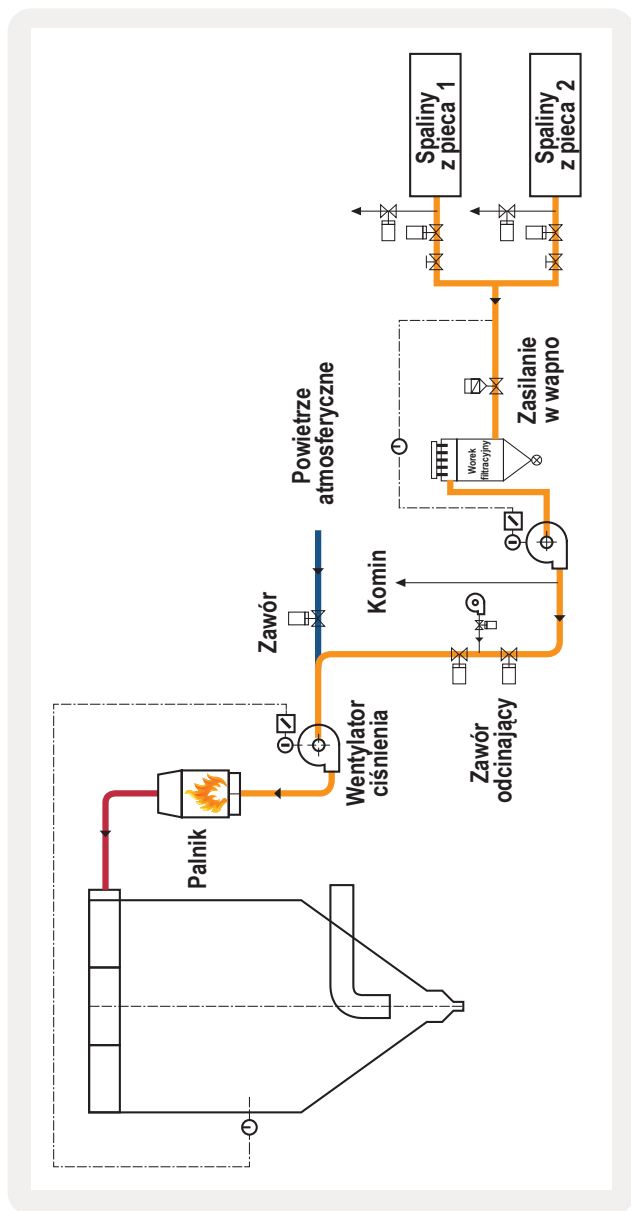
Rysunek 18. System podstawek kanałowych do dachówek /49/

- W wielu halach produkcyjnych zakładów europejskich dostępna jest wystarczająca ilość miejsca i odpowiednie warunki klimatyczne do suszenia w otaczającym powietrzu. Z wyjątkiem produktów poddawanych prasowaniu izostatycznemu, nie jest to jednak standardowe postępowanie pomimo tego, że jest to najbardziej energooszczędny proces suszenia (ST).
- Do suszenia wyrobów odlewanych, stosowane są w coraz większym stopniu suszarki mikrofalowe, co prowadzi do oszczędności energii (ST, SA).
- Złe warunki suszenia są często widoczne dopiero po wypaleniu wyrobów, co powoduje wzrost braków i JZE; właściwe metody kontroli produkcji i wyrobów na etapie suszenia mogą obniżyć całkowitą ilość braków /58/(ST, SA).
- Jednym z najbardziej energooszczędnych sposobów suszenia rozpyłowego jest produkcja skojarzona ciepła i energii. Rysunek 19 pokazuje bardzo dobry poziom efektywności (około 90%) takiego rozwiązania /73/(P).
- Im większa zawartość fazy stałej w masie leejnej, tym mniejsze zużycie energii suszarni rozpyłowej (przy stałej wilgotności granulatu) /59/ (P).
- Zużycie energii suszenia rozpyłowego jest mniejsze w przypadku małych granул, jeśli wymagania jakości na to zezwalają (P).
- Im lepsza izolacja termiczna suszarki rozpyłowej, tym mniejsze zużycie energii (P).
- Należy podgrzać powietrze do spalania w palnikach ciepłem odpadowym z pieca lub suszarni rozpyłowej (rys. 20) /73/ (P).
- W miejsce cyklonów można zastosować odpylacze oraz podgrzewanie masy leejnej. Pozostająca frakcja pylasta z suszarni rozpyłowej jest wmywana przez masę leejną, co powoduje jej podgrzewanie. Metoda ta jest zalecana w instalacjach mielenia okresowego (rys. 21) /73/ (P).

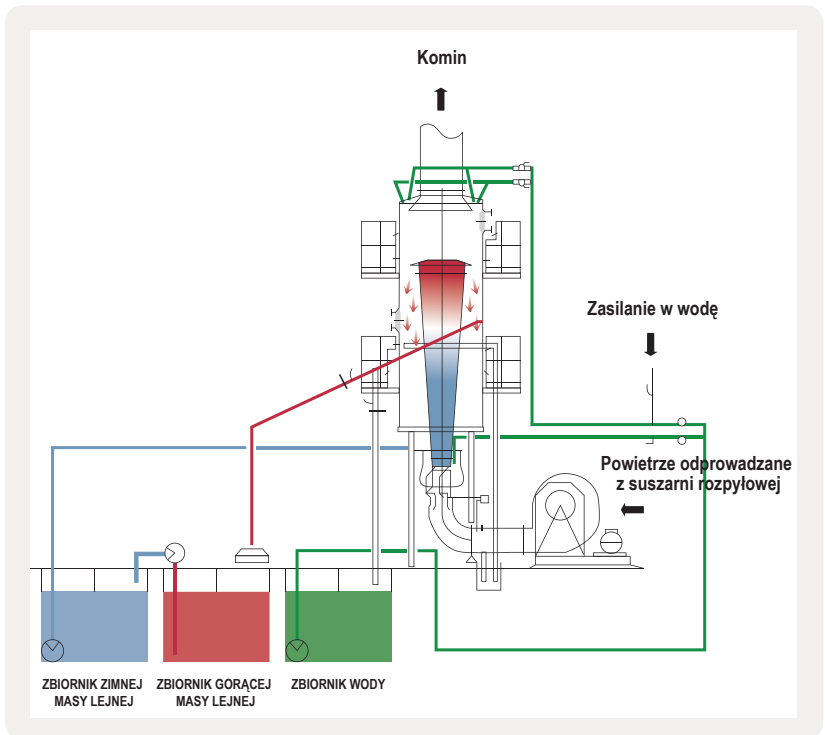
- Suszarnie pionowe i poziome po procesie prasowania powinny być zasilane powietrzem chłodzącym z pieców. Przykład rozwiązania pokazano w /70/ (P).



Rysunek 19. Bilans produkcji skojarzonej ciepła i energii w przypadku suszarni rozpyłowej /56/



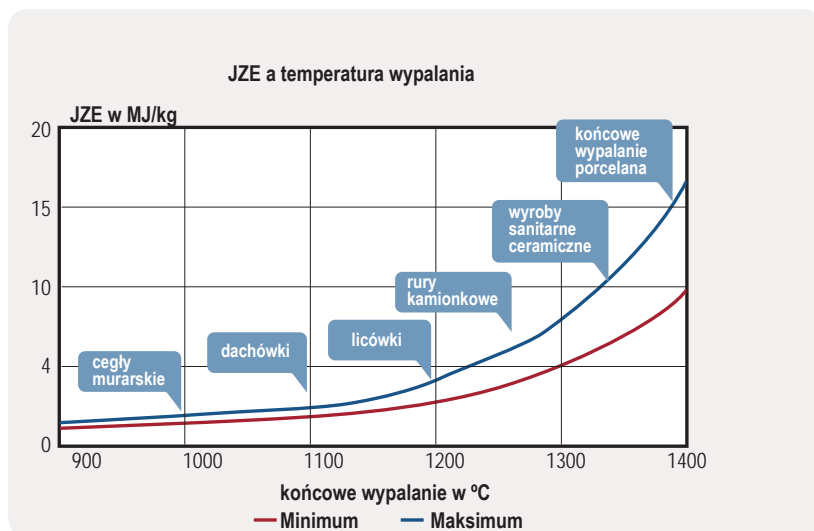
Rysunek 20. Odzyskiwanie ciepła chłodzenia lub spalin z pieca do podgrzewania powietrza zasilającego suszarnię rozpyłową (wg. SACMI) /73/



Rysunek 21. System odpylenia powietrza odpadowego z suszarni rozpyłowej i podgrzewania masy lejnej /73/

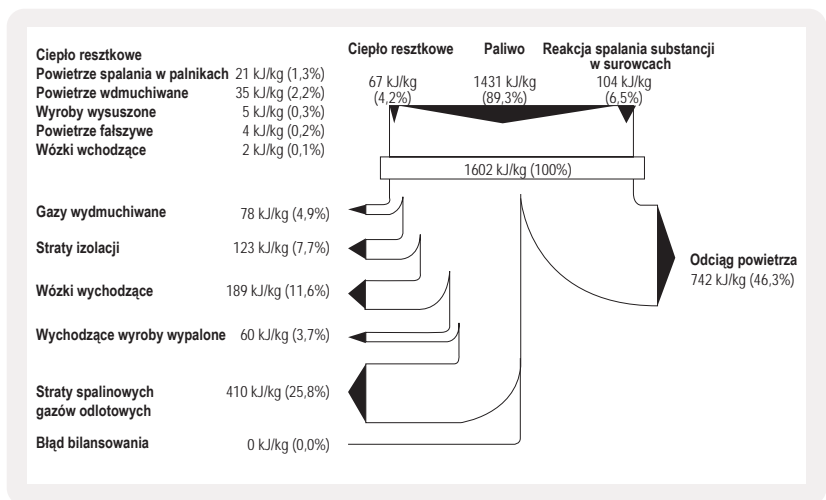
3.6 Wypalanie

Zużycie energii potrzebnej do spiekania wyrobów ceramicznych zależy od wymaganej temperatury wypalania. Temperatura jest uwarunkowana składem masy ceramicznej, procesem formowania materiału i zamierzonymi właściwościami. Rysunek 22 pokazuje wykładniczy wzrost zapotrzebowania na energię wraz z temperaturą (CM, CK, D, ST, SA, P)



Rysunek 22. Jednostkowe zużycie energii JZE dla produktów ceramicznych różniących się temperaturami wypalania /48/

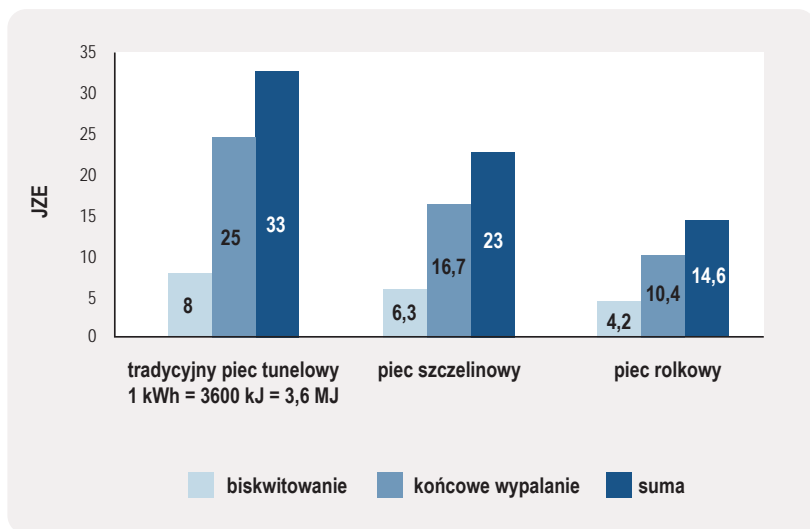
Rysunek 23 pokazuje bilans energetyczny pieca tunelowego do wypalania cegieł murarskich. Podobne straty można zaobserwować w przypadku wypalania dachówek. Największe wartości strat powodują różne strumienie powietrza wylotowego, które jest częściowo wykorzystywane w procesach suszenia (CM, CK). Ze względu na wyższe temperatury wypalania i specyfikę systemu ustawczego, JZE pieca do wypalania dachówek jest 2,5 x wyższa w porównaniu z piecem do wypalania cegieł murarskich /47/ (D).



Rysunek 23. Bilans pieca tunelowego do wypalania cegieł (Schemat Sankey'a) /47/

3.6.1 Konstrukcja pieca i wózków

Na rysunku 24 i w Tabeli 2 pokazano jednostkowe zużycie energii (JZE) dla różnych rodzajów pieców używanych do wypalania wyrobów stołowych i wyrobów sanitarnych. Oczywiście jest, że piec rolkowy z małą ilością podstawek i szybkim procesem wypalania zużywa prawie o jedną trzecią mniej energii niż tradycyjny piec tunelowy.

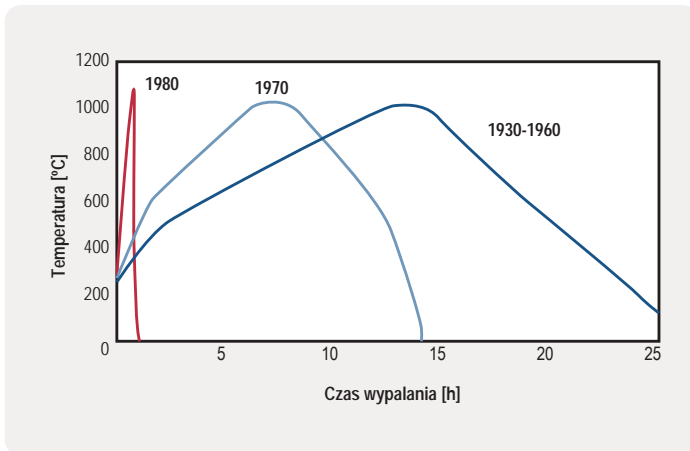


Rysunek 24. Porównanie zużycia energii różnych pieców dla różnych etapów wypalania w produkcji wyrobów stołowych

Rodzaj pieca	Temperatura [°C]	JZE [kJ/kg]	Wydajność [t/h]
Tradycyjny piec tunelowy	1200-1280	6,7-9,2	10-50
Współczesny piec tunelowy z lekkimi, włóknistymi materiałami ogniotrwałymi	1230-1260	4,2-6,7	10-50
Piec rolkowy	1230-1260	3,1-4,2	10-30

Tabela 2. JZE dla różnych rodzajów pieców w branży wyrobów sanitarnych /według 54/

Rysunek 25 pokazuje skracanie czasu wypalania płytek w ostatnim stuleciu. Tak znaczne ograniczenie czasu wypalania zawdzięczamy zastosowaniu pieca rolkowego. Dzięki jego niskiemu poziomowi zużycia energii i prostemu kształtowi płytek, ten rodzaj pieca stanowi obecnie standard techniki wypalania płytek ceramicznych.



Rysunek 25. Skracanie czasu wypalania płytek ceramicznych od 1930 roku /55/ (P)

Straty energii związane z projektem pieca i wózków piecowych mogą zasadniczo zachodzić z dwu powodów:

- a)** Nieszczelności izolacji pieca „Jednakże, jedną z najlepszych możliwości na oszczędzanie energii jest wciąż eliminowanie nieszczelności” Don Denison, Denison Inc. /21/ (CM, CK, D, ST, SA, P).
- b)** Masa materiałów i wózków piecowych, które muszą być ogrzane.
 - Obrzeża obręczy kół wózków piecowych powinny z zasady znajdować się na zewnątrz /2/ (CM, CK, D, ST, SA).
 - Podłogi wózków piecowych powinny być wykonane z lekkich materiałów izolacyjnych wysokiej jakości, zawierających minimalną ilość ciężkiego szamotu. Zaleca się, aby warstwy od dołu do podłogi były wykonane z odpowiednich do temperatury pracy materiałów, co obniży naprężenia cieplne podłogi /2, 3, 20/ (CM, CK, D, ST, SA, P).
 - Schemat do obliczania optymalnej grubości podłogi wózków można znaleźć w artykule /2/ (CM, CK, DPR).
 - Uszczelnienia piaskowe powinny być zaprojektowane tak, aby uniknąć nieszczelności przez dłuższy czas - sugestie przedstawiono w /2, 33/ (CM, CK, D, ST, SA).
 - Należy starać się unikać samonośnych ścian bocznych pieca. Takie ściany mają tendencję do przeginięcia się w stronę kanału wypalania ze względu na ich różne temperatury w przekroju. Ważne jest precyzyjne zaprojektowanie pieca wyposażonego w ściany podtrzymujące strop /2/ (CM, CK, D, ST, SA).
 - Specjalnie zaprojektowane stropy pieca zapobiegają nieszczelnościom ze względu na rozszerzanie cieplne i sprawiają, że chłodzenie stropu

staje się zbędne /2/ (CM, CK, D, ST, SA, P).

- Wyroby wypalane powinny być umieszczane na specjalnych podporach, wykonanych, np. z węgla krzemu (D).
- Rolki pieca powinny być właściwie uszczelnione. (P).
- W artykule /14/ opisany jest piec rolkowy przeznaczony specjalnie do dachówek, wyposażony w ultra-lekkie podstawki, z obniżonym do 120 min. czasem wypalania i bardzo niską wartością JZE (D).

3.6.2 Paliwa i technologia wypalania

- W głównej strefie wypalania zalecane jest utrzymywanie nadciśnienia 10-15 Pa /74/ (CM, CK, D, ST, SA, P).
- Zwiększenie wydajności energii przez rezygnację ze stałego paliwa, jak węgiel, na rzecz LPG lub oleju napędowego jest znane, jednak dla niektórych cegielni to wciąż możliwość zaoszczędzenia dużej ilości energii /51/ (CM, CK).
- Przy wypalaniu jednokrotnym, w którym niezbędne jest stosowanie specjalnych mas ceramicznych i szkliv, zrezygnowano z wypalania biskwitowego. Rysunek 24 pokazuje ilość możliwej do zaoszczędzenia energii (ST).
- Używanie odnawialnych źródeł energii wyprodukowanych we własnych reaktorach na terenie cegielni, jak biogaz, może zaoszczędzić koszty i emisję CO₂ /11/, chociaż nie może pokryć całego zapotrzebowania energetycznego zakładu /47/ (CM, CK, D).
- Wprowadzanie nowych systemów sterowania palnikami i wielostrefowej kontroli procesu wypalania /33, 51, 34/ (CM, CK, D, ST, SA, P).

- Palniki impulsowe są bardziej ekonomiczne niż tradycyjne /74/ (CM, CK, DPR, ST, SA, P).
- Palniki o wysokiej szybkości przepływu gazów grzewczych (powyżej 100m/s) są zalecane do ogrzewania stref wstępnych w piecu (do 700oC), gdyż w tych niskich temperaturach ma miejsce głównie ogrzewanie konwekcyjne. Przy użyciu takich nowoczesnych palników piece mogą być modernizowane pod kątem obniżenia zużycia energii /74/ (CM, CK, D, ST, SA, P).
- Techniki opisywane już dla procesów suszenia mają znaczenie również przy wypalaniu - należy umożliwić jak najlepsze przeniesienie ciepła z gorącego gazu na wypalane wyroby /33, 34/ (CM, CK, D, ST, SA).
- Powietrze do spalania powinno być podgrzane; przy wyższej temperaturze wypalania, wyższe podgrzewanie oszczędza energię. Podgrzewanie powinno odbywać się poprzez powietrze wylotowe z pieca /40/ (CM, CK, D, ST, SA, P).
- W miarę możliwości należy wkładać do pieca gorące wyroby z suszarni, np. poprzez wykorzystanie jednakowych palet do suszenia i wypalania lub poprzez bezpośrednie ustawianie wyrobów do suszenia na wózkach piecowych /1, 23/ (CM, CK, D).
- Stosowanym ostatnio przez niektórych producentów dachówek działaniem są powłoki emisyjne w pewnych częściach pieca mające na celu odbijanie ciepła do wymaganego obszaru, zmniejszając emisję ciepła na zewnątrz pieca. Teoretycznie może to prowadzić do ograniczenia kosztów gazu nawet o 10% /51/ (CM, CK, D).
- Zmniejszenie strat ciepła powietrza odpadowego poprzez wykorzystanie go do podgrzewania pieca na całej długości, spowoduje zaoszczędzenie energii /33/ (CM, CK, D, ST).

- Gorące gazy powinny przepływać przez przestrzenie w dachówkach, aby zwiększyć powierzchnię kontaktu pomiędzy gazem a wyrobem. Ten rodzaj wypalania nazywamy wypalaniem z przepłukiwaniem (Perfusion Firing) /47/ (CM, D).
- System ustawczy do wypalania pieca pochłania jedną z największych ilości energii podczas wypalania dachówek. Większość współczesnych typów podstawek typu H posiada średnią gęstość około $1,6 \text{ g/cm}^3$ i jest zaprojektowana oszczędnie pod względem masy /15, 24/ (D).
- Najlepiej nie używać podstawek do dachówek /22, 39/ (D).
- Piece okresowe np. do akcesoriów mogą być obsługiwane o wiele oszczędniej energetycznie, jeśli używane są systemy odzyskiwania ciepła razem z podgrzewaniem powietrza spalania lub gdy są połączone z suszarkami (D).
- W doniesieniu /50/ przytoczony został przykład zamiany tradycyjnego pieca tunelowego na piec szybkiego wypalania, co spowodowało obniżenie zużycia gazu o ok. 50% (ST).
- Należy dążyć do wypalania jednego wyrobu przez dłuższy okres w jednym piecu. Należy zoptymalizować krzywą temperatury dla tego produktu. Przy różnych produktach wypalanych w piecu nie jest możliwa żadna optymalizacja. Należy pomyśleć o małych piecach wahadłowych dla mniejszych partii. Dla najmniejszych partii należy rozważyć współpracę z innymi zakładami lub pomyśleć o zmniejszeniu ilości asortymentu wyrobów /9/ (ST, SA, P, CK, D).
- Odzyskiwanie ciepła z gazów odpadowych i gazów spalinowych po spalaniu /47/ (ST, SA, P, CM, CK, D).
- System ustawczy do wypalania pochłania jedną z największych ilości energii podczas wypalania. Większość współczesnych typów podstawek jest wykonana z SiC i zaprojektowana oszczędnie pod względem masy /48/ (ST, SA).

- Najlepiej nie używać podstawek do wypalania poprzez np. użycie pieców rolkowych (ST, SA).
- Obniżenie ilości odpadów obniża jednostkowe zużycie energii.
- Drugie wypalanie zwiększa poziom JZE (ST, SA, P).
- Piece okresowe np. do akcesoriów, mogą być obsługiwane o wiele oszczędniej energetycznie jeśli używane są systemy odzyskiwania ciepła razem z podgrzewaniem powietrza do spalania lub gdy są połączone z suszarniami /8, 27/ (ST, SA).

LITERATURA

1. Gres Acueducto, S.A.: The works and the products an unqualified success. ZI Ziegelindustrie International, 2000, 5, 23-30
2. Riedel, R.: The real snag lies in the detail part 1 und 2. ZI Ziegelindustrie International, 2000, 6 und 9, 29-37, 23-32
3. Hesse, V.: The problems of energy consumption of tunnel kiln cars in fast firing tunnel kilns. ZI Ziegelindustrie International, 2001, 3, 13-20
4. Schlosser, M.: New concepts for tile setters and rapid drying in the clay roofing tile industry. ZI Ziegelindustrie International, 2001, 1/2, 25-29
5. Ceramicas Casao: High quality, large capacity and low energy consumption. ZI Ziegelindustrie International, 2001, 7, 24-28
6. Bauhütte Leitl-Werke GmbH: „Eco Brickworks 2000” operating at full capacity. ZI Ziegelindustrie International, 2001, 5, 16-24
7. Vissing, L.: Energy consumption in the Danish brick industry. ZI Ziegelindustrie International, 2003, 3, 21-27
8. Strohmenger, P.: Energy saving intermittent kiln with heat exchanger system. ZI Ziegelindustrie International, 2003, 3, 36-39
9. www.tangram.co.uk: Energy efficiency in ceramics processing. <http://www.tangram.co.uk/>
10. Jüchter, M.: Modernization of an existing plant an economical alternative. ZI Ziegelindustrie International, 2004, 3, 20-23
11. Mödinger, F.: The utilization of biogas at brickworks. ZI Ziegelindustrie International, 2004, 5, 20-31
12. Bayrische Dachziegelwerke Bogen GmbH: Innovative tunnel kiln for accessories at Bogen roofing tile works. ZI Ziegelindustrie International, 2004, 9, 36-39

13. Brick and Tile of Lawrenceville: A new manufacturing plant for for brick an tile Corporation of Lawrenceville. ZI Ziegelindustrie International, 2004, 10, 22-26
14. Ronchetti, R.: A new type of kiln for rapid firing of clay roof tiles. ZI Ziegelindustrie International, 2004, 11, 38-42
15. Hohlfeld, K.: Reduced kiln furniture weight for H-setters for firing roof tiles. ZI Ziegelindustrie International, 2005, 3, 19-28
16. Mödinger, F.: Options for the use renewable fuels in tunnel kilns. ZI Ziegelindustrie International, 2006, 8, 44-53
17. Aubertot, C.: Petroleum coke - a fuel of the future. ZI Ziegelindustrie International, 2006, 9, 36-40
18. Rieger, W.: Flue gas post-combustion in tunnel kilns with utilization of the released heat of combustion for brick drying and firing. ZI Ziegelindustrie International, 2007, 9, 32-42
19. Dörr, J.: Pore-forming with carboniferous clay blends - without strength loss but with a simultaneous energy saving. ZI Ziegelindustrie International, 2006, 5, 122-129
20. Kettler, H.: Kiln car engineering and energy conservation. ZI Ziegelindustrie International, 2006, 5, 130-133
21. anonymous: „International Brick Plant Operator’s Forum“ in Clemson (USA) with focus on energy saving. ZI Ziegelindustrie International, 2006, 12, 8-13
22. Mori, G.: Röben clay roofing tile plant in Sroda Slaska - designed for 40 million tiles and 4 million accessories per year . ZI Ziegelindustrie International, 2006, 9, 18-27
23. Rieger, W.: New design of a tunnel kiln structure made of prefabricated lightweight chamotte elements and replacement of the kiln cars by firing pallet circuit. ZI Ziegelindustrie International, 2007, 6/7, 45-55

24. Kettler, H.: BurcoLight - Results from practical operations. ZI Ziegelindustrie International, 2008, 5, 21-28
25. Industrie Pica S.p.A.: A new innovative clay roofing tile works at Portacomara. ZI Ziegelindustrie International, 2008, 8, 46-52
26. Unieco Fornace di Fosdondo: Newly developed dryer for the brick factory Fornace di Fosdondo. ZI Ziegelindustrie International, 2008, 1/2, 51-54
27. Strohmenger, P.: Energy saving Bogie-hearth furnace with heat Exchanger-System, Keramische Zeitschrift, 2003, 5, 350-352
28. Kartal, A.: Untersuchungen zur Erstellung von Hartporzellan bei verringerten Brenntemperaturen. cfi/Ber. DKG, 2004, 5, D20-D22
29. Rambaldi, E.: Glass recycling in porcelain stoneware tiles: Firing behaviour. cfi/Ber. DKG, 2004, 3, E32 - E 36
30. Coudamy, G.: Energy Saving and optimised firing thanks to new technology: „Entropy+“. cfi/Ber. DKG, 2003, 9, E53-E60
31. Hansen, H.: Intelligente HAT-Herdwagenöfen. cfi/Ber. DKG, 2006, 11/12, D15-D16
32. Müller-Zell, A.: Niedrig sinternde Fertigmassen für Geschirr. cfi/Ber. DKG , 2008, 11, D15-D16
33. Fischer, M.: Möglichkeiten und Grenzen der Energieeinsparung. cfi/Ber. DKG , 2009, 2, D14-D18
34. Slater, A.: Fire more or less. cfi/Ber. DKG , 2009, 2, E35-E39
35. Junge, K.: Sintering aids for reducing the final firing temperature and energy saving. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 10, 686-687
36. Leisenberg, W.: Ways to efficient use of energy. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 7, 434-440
37. Bohlmann, C.: Reduction of mixing water with additives - a contribution to energy cost saving. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 1/2, 35-43

38. König, R.: The „Laminaris“ at the Staudacher Brickworks - a further advance in drying technology. ZI Ziegelindustrie International, 1999, 9, 67-71
39. Masatishi Nakashima, J.: Clay roofing tile production in Japan. ZI Ziegelindustrie International, 1999, 3, 11-17
40. Riedel, R.: Combustion air preheating. ZI Ziegelindustrie International, 1999, 11, 30-39
41. Rapis-Ziegel Schmidt GmbH: New drying technology in the Rapis brickworks. ZI Ziegelindustrie International, 1999, 9, 73-78
42. Vogt, S.: Way to efficient use of energy. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 8, 496-501
43. Junge, K.: Effects of the ban on Sunday working on the energy consumption of heavy clay works. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 6, 327-335
44. König, R.: The Laminaris rapid dryer at the Tonwerk Venus in Schwarzach. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 8, 502-508
45. Denissen, J.A.M.: Energy efficient drying, Part 1: Energy efficiency of various techniques in convective drying. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 8, 509-517
46. Häßler, A.: A new continuous system for drying, firing and transport. ZI Ziegelindustrie International, 1998, 8, 519-521
47. Hobohm, F.: Maßnahmen zur Energieeinsparung. www.keramikinstitut.de, 2008
48. Bartusch, R.: Potential for saving energy in the Ceramic Industry. *Keramische Zeitschrift*, 2002, 1, 6-10
49. Vogt, S.: Fortschrittliche Trocknungstechnik. www.keramikinstitut.de, 2008
50. Jaegermann, Z.: Information Polish table ware branch, personally, 2009, 3.

51. Cartlidge D.: New techniques in the brick industry of the UK, personally, 2009, 3.
52. Petersminde Teglvaerk A/S, Stenstrup, Fünen, DK: A modern tunnel kiln for the manufacture of a wide assortment of facing bricks. ZI Ziegelindustrie International, 2005, 7, 14-17
53. Telle, R: Senkung der Brenntemperaturen bei Sanitärporzellan durch Lithium- Zugaben, www.keramikinstitut.de, 2007
54. Sladek, R.: Gegenwärtiger Stand der Technik im Brennverfahren für sanitär-keramische Produkte, Keramische Zeitschrift 47 (1995) 5
55. Schulle, W.: Entwicklungen und Probleme beim Schnellbrand keramischer Produkte. Keramische Zeitschrift 52 (2000) 12
56. Köhler, R.: Personal talks with German tile producers
57. Vouillemet, M.: Le séchage mixte air chaud / micro-ondes des moules en plâtre neufs pour l'industrie du sanitaire. L'Industrie Céramique & Verrière 899 , 12/94, 780-784
58. Vouillemet, M: Le séchage en céramique. Les Techniques de l'Industrie Minérale 8, 12/2000, 93-98.
59. Blanc J.J.: The real costs of the dispersion of spray dried bodies. Ceramic World Review 70, 01-01/2007, 148-155
60. Blanc J.J.: Valorisation des déchets de verre dans les céramiques vitrifiées. L'Industrie Céramique & Verrière 953, 01/2000, 671-676
61. Vouillemet, M.: L' apport des micro-ondes comme source d'énergie en céramique. Réduction des cycles de traitement thermique et optimisation de la qualité des produits. Séchage mixte micro-ondes / air chaud des sanitaires : résultats pilotes et applications possibles.
62. Blanc J.J.: La granularité des poudres en céramique. Finesse et réactivité des feldspaths pour vitreous sanitaire. Mines & Carrières 81, 07-08/99, 28-31.

63. J. Fifer: Commercial case for airless drying. Br Ceram Trans 97, No 2, 1998, p80 -82
64. Cartlidge D: Personal: Infrared burner system that can be controlled in red and blue mode with the heating surface being a Sintered Nit. 2009
65. WRAP: Glass in Bricks and Tiles. (UK website)
66. Cartlidge D: Personal: flexi flat roller making. 2009
67. Cartlidge D: Personal: laser decoration for sanitaryware. 2009
68. Airless drying shapes up to Tableware challenge. Global Ceramic Review, No 2/99, summer 1999
69. Cartlidge D: Use of waste glasses in sanitaryware production. 2009
70. SACMI Imola S.C: http://www.sacmi.com/System/00/01/25/12544/633600971649531250_1.pdf
71. SACMI Imola S.C: http://www.sacmi.com/System/00/01/25/12542/633600970754531250_1.pdf
72. SACMI Imola S.C: http://www.sacmi.com/System/00/01/25/12552/633601079876875000_1.pdf
73. SACMI Imola S.C: http://www.sacmi.com/System/00/01/25/12553/633601080867187500_1.pdf
74. Petzold, J: Personal recommendations about operating ceramic kilns.

Greek Centre of Pottery S.A
(GR)



KI Keramik-Institut GmbH
(DE)

DasKeramikinstitut

Société Fran aise de Céramique
(FR)



Instytut Ceramiki i Materiałów
Budowlanych
(PL)



T.Alexandridis and CO
(Omega Technology)
(GR)



Projekt został sfinansowany przy wsparciu Komisji Europejskiej.

Wyłączna odpowiedzialność za zawartość niniejszego podręcznika spoczywa na autorach.

Jego treść nie musi odzwierciedlać stanowiska Unii Europejskiej.

Komisja Europejska nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek wykorzystanie informacji zawartych w podręczniku.