

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

# OPIS PATENTOWY 152 383

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 86 09 12 /P. 261392/

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 88 06 09

Opis patentowy opublikowano: 1991 05 31

Int. Cl.<sup>5</sup> C04B 33/13

CZYTELNIA  
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Piotr Wasilewski, Jerzy Czerniec, Andrzej Mianowski,  
Henryk Stanek, Jan Cebula, Jan Płatek, Tomasz Radko,  
Jarosław Polański

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,  
Gliwice /Polska/; Polsko-Niemiecka Spółka ITHK,  
Chorzów /Polska/

## MIESZANKA DO PRODUKCJI CERAMICZNYCH MATERIAŁÓW WYPALANYCH

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka do produkcji ceramicznych materiałów wypalanych, zwłaszcza cegieł.

W procesie trawienia wyrobów metalowych roztworem kwasu siarkowego powstają zużyte kąpiele trawiące, które neutralizuje się mlekiem wapiennym bądź wapnem hydratyzowanym. Celem tego zabiegu jest zobojętnienie pozostałości kwasu siarkowego oraz wytrącenie wodorotlenków, głównie żelaza, tak aby po odfiltrowaniu powstałego szlamu przesącz mógł być ponownie wykorzystany lub odprowadzony do kolektora.

Na ogół wilgotne szlamy wodorotlenkowe, zawierające 50-70% wody, wymagają całego szeregu przedsięwzięć technologicznych celem przywrócenia im właściwości użytkowych. Ze względu na poważne trudności w odsączaniu tych szlamów najczęściej stosuje się odwodnienie w procesach termicznych, aż do uzyskania suchej masy. W tym przypadku obróbka termiczna jest nie tylko niezwykle energochłonna i kosztowna, ale przede wszystkim prowadzi do znacznej emisji tlenowych związków siarki, powstałych podczas termicznej dysocjacji siarczanów obecnych w szlamie. Układy takie są czułe na temperaturę dysocjacji, a parametr ten w znacznej mierze decyduje o ich zabarwieniu oraz stopniu trwałości. Wyprażone szlamy stosowane są jako pigmenty między innymi w wielu wyrobach ceramicznych. Znane są również skomplikowane technologie zmierzające do odzysku magnetytu i innych tlenków lub wolnych metali nieżelaznych. Na ogół jednak szlamy w 95-99,5% są odprowadzane na składowiska.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 118902 sposób wytwarzania wyrobów ceramicznych z dodatkiem odpadowego szlamu z procesu chemigraficznego. Sposób ten jest - jak się wydaje - obciążony wieloma niedostatkami natury technologicznej. Przede wszystkim ilość jak i forma zawartych we wspomnianym szlamie tlenków żelaza i wapnia czyni koniecznym stosowanie w procesie technologicznym środków suszących. I tak dodawany jest w ilości do 15% wagowych materiałów osuszających - mączka ceglana, względnie w ilości do 0,5% wagowych wapno hydratyzowane, które w praktyce jest niechętnie stosowane z powodu pylenia, higroskopijności i szczególnych wymogów BHP.

Uzyskanie zgodnie z opisem patentowym zawartości jonów chlorkowych na poziomie do 0,4% wagowych w szlamie chemigraficznym wymaga również wielu zabiegów technologicznych. Udział jonów chlorkowych rzędu 1% wagowego praktycznie eliminuje przydatność technologiczną szlamu dla procesów termicznych między innymi ze względu na emisję chlorowodoru. Brak reaktywnych połączeń żelaza i wapnia występujących w szlamie chemigraficznym powoduje, że aby uzyskać oczekiwany wzrost wytrzymałości mechanicznej wyrobów konieczna jest ich łączna zawartość powyżej 70% wagowych. W konsekwencji nadmiar związków wapnia może powodować występowanie tzw. wykwitów w wyrobach finalnych, natomiast zbyt duża ilość żelaza może wpływać na wzrost przewodnictwa cieplnego tych wyrobów. Tak więc mieszanka ceglarska według opisu patentowego nr 118902 musi być złożona z trzech komponentów to jest gliny, odpowiednio preparowanego szlamu chemigraficznego oraz środka suszącego.

Powyższe wady eliminuje mieszanka według wynalazku. Mieszanka do produkcji ceramicznych materiałów wypalanych, zwłaszcza cegieł według wynalazku zawierająca 75-95% objętościowych gliny ceglarskiej charakteryzuje się tym, że zawiera 25-5% objętościowych szlamu poneutralizującego z wytrawiania metali złożonego z koloidalnych układów wodorotlenkowych żelaza /II/ i żelaza /III/ w ilości minimum 5% wagowych w przeliczeniu na żelazo. Mieszanka taka dzięki uplastycznieniu reaktywnymi koloidalnymi układami wodorotlenkowymi może zawierać komponenty schudzające o niskiej przewodności cieplnej rzędu 0,1-0,4 W/mK oznaczonej w temperaturze otoczenia, w ilości 5-10% objętościowych w stosunku do mieszaniny. Korzystnie jest stosować szlam poneutralizacyjny po sezonowaniu - celem jego częściowego odwodnienia poniżej 40-50% wagowych wody bez wstępnej termoo obróbki.

Na ogół dodatek dowolnych substancji o dużej zawartości tlenków żelaza /II/ i żelaza /III/ oraz wapnia do glin ceglarskich wpływa pozytywnie na właściwości wypalanych materiałów co wynika z prostego efektu obniżenia temperatury spiekania. Efekt ten stwierdzono w cytowanym opisie patentowym nr 118902.

Wprowadzenie do glin ceglarskich szlamu według wynalazku o wyraźnie zmniejszonym udziale połączeń żelaza, jednakże nie mniejszym niż 5% wagowych w przeliczeniu na żelazo, wpływa nieoczekiwanie na wzrost stopnia homogenizacji mieszanki ceglarskiej oraz niewymuszoną samoistną regulację poziomu wody w mieszaninie bez stosowania środków suszących. Przypuszczalny mechanizm tego zjawiska polega na nieoczekiwanych właściwościach wilgotnych koloidalnych układów wodorotlenkowych żelaza /II/ i żelaza /III/, sprzyjających powstawaniu układów niestechiometrycznych ze względu na tlen. Z kolei "stany równowagowe" ze względu na udział wody w fazie przygotowania mieszanki ceglarskiej jak i później w procesie przyspieszonego spiekania wykorzystują wysoki potencjał elektrokinetyczny mieszanych układów wodorotlenkowych żelaza /II/ i żelaza /III/, pomimo że udział masowy połączeń żelaza w szlamie w przeliczeniu na żelazo jest średnio rzędu 15% wagowych, a więc jego udział w mieszaninie ceglarskiej jest niewielki.

Neutralizacja zużytych kąpieli potrawiennych ma na celu sukcesywne zobojętnianie pozostałości kwasu siarkowego oraz wytrącenie wodorotlenków metali. W procesie tym żelazo /II/ utlenia się tworząc wodorotlenek żelaza /III/, który w czasie sezonowania szlamu, a później podczas suszenia i obróbki termicznej wyrobów ostatecznie przechodzi w tlenek żelaza /III/. Etapem pośrednim tego procesu jest odwracalna reakcja tworzenia hydroksytlenku żelaza. Kierunek jej przebiegu jest zależny od całkowitej ilości wody w układzie. Właściwość ta umożliwia stabilizację wilgoci mieszanki ceglarskiej bez konieczności dodawania środków osuszających. Mieszanka ceglarska według wynalazku, poprzez uplastycznienie i samoistną regulację poziomu wilgoci stwarza bardzo korzystne warunki homogenizacji. Dodatkowo korzystnym efektem osiąganym po wprowadzeniu opisanych układów koloidalnych zawartych w szlamie do mieszanki ceglarskiej jest zahamowanie zjawiska tworzenia się w gotowych wyrobach tzw. wykwitów wapniowych. Zbyt duża ilość kationów wapniowych w surowcu ceglarskim jest niepożądana ze względu na powstawanie w gotowych wyrobach przerostów krystalicznych - wykwitów. W przypadku wprowadzenia do surowca wraz z jonami wapniowymi równoważnej lub nieco większej pod względem stechiometrycznym ilości jonów żelaza wykwitły nie tworzą się. Ten korzystny efekt wyjaśnić można tworzeniem złożonych układów tlenkowych  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ ,

które zawierać mogą elementy spinelowej struktury wapniowo-żelazowej. Struktura taka również wpływa korzystnie na przebieg procesu wypalania wyrobów.

Zaletą mieszanki według wynalazku jest więc prosta możliwość utylizacji odpadowych szlamów po trawieniu metali w kierunku wytwarzania wypalanych materiałów ceramicznych. Pomija się tutaj kosztowne technologie prażenia wilgotnych szlamów wodorotlenkowych do tlenków. Właściwości fizykochemiczne koloidalnych układów wodorotlenkowych zawartych w szlamie dają możliwość lepszego przygotowania surowców do produkcji cegieł poprzez wzrost homogenizacji oraz samodzielną regulację wilgoci mieszanki ceglarskiej.

Przykłady stosowania wynalazku. We wszystkich przykładach stosowania wynalazku podstawowym surowcem do wytwarzania cegieł była glina ceglarska - ił mioceński o składzie ziarnowym przedstawionym w tabelicy 1 i składzie chemicznym przedstawionym w tabelicy 2. W tabelicy 3 przedstawiono skład chemiczny użytego w przykładach stosowania wynalazku szlamu ponutralizacyjnego otrzymywanego w wyniku zobojętniania mlekiem wapiennym zużytych kąpieli trawiących, po wysuszeniu do stałej masy w temperaturze 378 K.

T a b l i c a 1

Wymiar ziarna, mm	Udział procentowy %
Powyżej 4	0,0
2 - 4	1,88
1 - 2	2,62
0,5 - 1	3,40
0,2 - 0,5	2,10
0,06 - 0,2	5,18
Poniżej 0,06	84,82

T a b l i c a 2

Skład chemiczny	Udział w % masowych
Straty prażenia	11,14
SiO <sub>2</sub>	56,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,50
CaO	4,90
MgO	3,05
K <sub>2</sub> O	2,30
Na <sub>2</sub> O	0,39
TiO <sub>2</sub>	0,79
SO <sub>3</sub>	1,48

T a b l i c a 3

Składnik	Udział w procentach wagowych, %			
	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Średnio
$SO_4^{2-}$	32-35	30-32	30-32	30,7-33,0
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	15,8-17,3	15,8-17,3	8,6-10,1	13,5-14,9
$Ca^{2+}$	18,7-22,6	18,0-20,2	20,2-23,0	18,9-21,6
$Al_2O_3$	3,0-4,0	3,0-4,0	3,0-4,0	3,0-4,0
MgO	0,4-0,6	0,4-0,6	0,4-0,6	0,4-0,6
inne	3,0-5,0	7,0-13,0	7,0-17,0	5,7-11,7

P r z y k ł a d I. W skali laboratoryjnej przygotowano mieszankę do produkcji cegieł zawierającą 80% objętościowych gliny ceglarskiej oraz 20% objętościowych szlamu poneutralizacyjnego o zawartości wody 45% wagowych. Po uzyskaniu odpowiedniej plastyczności i jednorodności mieszanki uformowano cegielki o wymiarach 35x25x15 mm. Cegielki wysuszono na powietrzu w temperaturze pokojowej i suszarce laboratoryjnej w temperaturze 383 K, a następnie wypalono w piecu muflowym w temperaturze 1223 K.

Dla otrzymanych cegiełek oznaczono następujące parametry:

- gęstość rzeczywistą  $\rho_r = 2280 \text{ kg/m}^3$
- gęstość pozorną  $\rho_p = 1660 \text{ kg/m}^3$
- porowatość  $P = 27\%$
- nasiąkliwość  $N = 18\%$

Czerep cegiełek był dobrze spieczony, w przekrobie jednolity.

P r z y k ł a d II. W skali laboratoryjnej przygotowano mieszankę do produkcji cegieł zawierającą: 75% objętościowych gliny ceglarskiej, 15% objętościowych szlamu poneutralizacyjnego o zawartości 45% wagowych wody oraz 10% objętościowych mikrosfer technicznych o współczynniku przewodzenia ciepła  $\lambda = 0,246 \text{ W/mK}$  oznaczonego w temperaturze pokojowej. Wymiary cegiełek oraz sposób produkcji podano w przykładzie I.

Dla otrzymanych cegiełek oznaczono następujące parametry:

- gęstość rzeczywistą  $\rho_r = 2080 \text{ kg/m}^3$
- gęstość pozorną  $\rho_p = 1360 \text{ kg/m}^3$
- porowatość  $P = 35\%$
- nasiąkliwość  $N = 22\%$

P r z y k ł a d III. W skali przemysłowej wyprodukowano partię cegieł dziurawek z mieszanki o składzie: 80% objętościowych gliny ceglarskiej, 20% objętościowych szlamu poneutralizacyjnego o zawartości 60% wagowych wody. Poszczególne fazy produkcji cegieł to jest zarabianie mieszanki, formowanie cegieł, suszenie i wypalanie wykonywane zgodnie z instrukcją technologiczną przebiegały bez zakłóceń. W tabelicy 4 przedstawiono parametry cegieł z bieżącej produkcji cegielni oraz wykonanych z mieszanki z dodatkiem szlamu poneutralizacyjnego według wynalazku.

T a b l i c a 4

Parametr	Produkcja bieżąca	Produkcja wg wynalazku
Wytrzymałość na ścislenie /MPa/	3,0	3,5
Nasiąkliwość /%/	15,4	16,4
Masa objętościowa /kg/m <sup>3</sup> /	1150	1100

**Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e**

1. Mieszanka do produkcji ceramicznych materiałów wypalanych zwłaszcza cegieł, zawierająca 75-95% objętościowych gliny ceglarskiej, z n a m i e n n a t y m, że zawiera 25-5% objętościowych szlamu poneutralizacyjnego z wytrawiania metali złożonego z koloidalnych układów wodorotlenkowych żelaza /II/ i żelaza /III/ w ilości minimum 5% wagowych w przeliczeniu na żelazo.
2. Mieszanka według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera komponenty schudzające w ilości co najmniej 5-10% objętościowych o przewodności cieplnej 0,1-0,4 W/mK oznaczonej w temperaturze otoczenia.
3. Mieszanka według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n a t y m, że zawiera szlam poneutralizacyjny częściowo odwodniony do poziomu powyżej 40-50% wagowych wody bez wstępnej termooobróbki.