

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



URZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY

152 879

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 02 06 /P. 257851/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 11 30

Opis patentowy opublikowano: 1991 07 31

CZYTELNIA
OGÓLNA

Int. Cl.⁵ C03B 37/00

Twórcy wynalazku: Andrzej Mianowski, Mariusz Brzeziński, Rudolf Cieślak, Stefan Janik, Romuald Pałubicki, Jarosław Polański, Piotr Wasilewski, Jacek Zawistowski, Henryk Zieliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice /Polska/;
Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Izolacji
Budowlanej, Katowice /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA BRYKIETÓW Z SUROWCÓW MINERALNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania brykietów z surowców mineralnych, zwłaszcza z odpadów bazaltowych, diabazowych, porfirowych, kwarcytowych /i innych zawierających krzemionkę/ lub ich kompozycji, z ewentualnymi dodatkami innych substancji pochodzenia mineralnego.

Brykiety takie, zwane w dalszej części brykietami z surowców mineralnych, mogą posiadać zastosowanie w procesach ponownego ich topienia w kierunku uzyskania włókien mineralnych standardowych lub modyfikowanych, w piecu szybowym lub wannowym.

W znanych rozwiązaniach w technice stosuje się na ogół silnie rozdrobnione kompozycje wysokokrzemionkowe /korzystnie o zawartości powyżej 75% SiO₂/, pył lotny, żużel, włókna szklane, oraz jako lepiszcze - cement z dodatkiem cementu odpadowego lub odpadów cementowo-azbestowych oraz szkło wodne. Brykiety takie uzyskują odpowiednią wytrzymałość mechaniczną po 14 dniach sezonowania. Skład mieszaniny przeznaczonej do brykietowania dobiera się tak, aby zawierała: 35-65% SiO₂, 5-25% Al₂O₃, 20-45% topników /CaO, MgO, alkalia/, 5-25% paliwa /węgiel, koksik, karbonizaty itp./. Dla tak szeroko rozumianej kompozycji mineralnej do brykietowania, jako lepiszcze stosuje się mieszaniny pochodzenia organicznego /smoły z węgla kamiennych i brunatnych, substancje bitumiczne/, hydrauliczne typu wapna, cementu, szkła wodnego lub też skojarzone organiczno-hydrauliczne. Znane środki wiążące nie wykazują odpowiednich cech mogących mieć praktyczne znaczenie w typowych procesach topienia, gdyż nadmierna ilość lepiszczy organicznych powoduje szybkie rozkruszanie się brykietów w warunkach termicznych. Opisane w literaturze lepiszcza hydrauliczne tracą swoje własności już w temperaturze 500°C. Ponadto wymagany jest określony czas sezonowania brykietów. W rozwiązaniu dla

typowego lepiszcza hydraulicznego - aktywowany cementem odpad cementowy - stwierdza się po miesiącu wiązanie całej masy brykietów, uniemożliwiając ponowne ich stosowanie do dalszych procesów topienia.

Znana jest również z polskiego opisu patentowego nr 143 165 mieszanka do brykietowania zawierająca przykładowo: odsiany odpad bazaltowy - 79-80%, il mioceniński /glinę/ - min. 15%, smołę koksowniczą - 5% oraz odpad z produkcji bezwodnika ftalowego z oksylenu /OBF/ - 1%. W rozwiązaniu alternatywnym proponuje się dodatek - zamiast modyfikatora smoły, jakim jest odpad OBF lub związki organiczne o działaniu podobnym - 1-10% masowych w stosunku do smoły, alkalicznych związków sodowych, potasowych lub wapniowych w formie pylistej, stężonych roztworów lub zawiesiny. Wszystkie modyfikatory - organiczne i nieorganiczne - dodaje się do smoły.

Istotnie, brykiety takie uzyskują bardzo dobre własności mechaniczne w temperaturze otoczenia i podwyższonych do 1000°C. Jak wykazały dalsze badania, dla omawianego rozwiązania technologia ta wykazuje szereg niedoskonałości.

Odpad z produkcji bezwodnika ftalowego z o-ksylenu /OBF/ winien zawierać około 40% bezwodników kwasu ftalowego i maleinowego, a ze względu na poziom zawilgocenia wynoszący nawet do 30%, następuje hydroliza aktywnych bezwodników do odpowiednich kwasów. Tym samym przydatność takiego modyfikatora na etapie sezonowania brykietów okazuje się być zawodna. Następnie OBF jest roztwarzany w smole koksowniczej w temperaturze około 80°C co wymaga stosowania wysokosprawnych mieszadeł w węźle przygotowania lepiszcza. Ponadto aktywność działania OBF wymaga zachowania określonych reżimów temperaturowych wytwarzania brykietów tj. surowców przed brykietowaniem oraz na etapie ich sezonowania. Z kolei wpływ OBF ujawnia się po określonym czasie dojrzewania wynoszącym minimum 24 godziny, a korzystnie dla dalszych procesów - po tygodniu. Węzeł ten wymaga więc szczególnego rozbudowania, a w warunkach przemysłowych - zachowania niezbędnych reżimów czasowo-temperaturowych.

Z kolei, jak wykazała faza projektowania wstępnego - dla wersji alternatywnej - w skali przemysłowej, kłopotliwe będzie modyfikowanie smoły /w temperaturze około 80°C/ przy pomocy związków nieorganicznych sodowych, potasowych i wapniowych, bez względu na dozowaną ich postać. Niejednorodność mieszanki objawiać się będzie przyspieszonymi zmianami reologicznymi lepiszcza, które w konsekwencji pogarszać będą rozpraszanie się go po zbyt dużych powierzchniach materiałów wiązanych.

Zasadnicze wady znanych rozwiązań eliminuje sposób wytwarzania brykietów z surowców mineralnych, w tym również z odpadów bazaltowych według wynalazku.

Istota rozwiązania polega na technologicznie precyzyjnym sposobie przygotowania surowców pod względem zawartości w nich wody oraz granulometrycznym, zachowaniu niezbędnych reżimów temperaturowych podczas wytwarzania brykietów oraz na modyfikacji surowców mineralnych przez stosowanie wapna hydratyzowanego z ewentualną możliwością wprowadzenia składników specjalnych /mullit zawarty w popiołach lotnych, żuźle itp./.

Generalnie, dla dwóch wersji sposób wytwarzania brykietów według wynalazku polega na tym, że kawałkowy surowiec mineralny lub też ich kompozycję rozdrabnia się do uziarnienia 90-100% ziarn poniżej 3 mm, a następnie suszy lub nawilża do zawartości w nim około 5% wody. Czynności te muszą być realizowane w ten sposób, aby temperatura mieszanki przed brykietowaniem wynosiła około 20°C, a korzystnie dla procesu powyżej 25°C. Wyszczególnienie tych temperatur posiada duże znaczenie dla jakości brykietów, albowiem nie można brykietować, według proponowanego rozwiązania, surowców mineralnych prosto ze składowisk, w przypadku niskich temperatur otoczenia. Proponowany dalej sposób modyfikacji i korygowania zestawów mineralnych narzuca dwie możliwości realizacji technologii wytwarzania brykietów.

Według wynalazku, w wersji pierwszej, surowce mineralne rozdrabnia się do uziarnienia 90-100% poniżej 3 mm oraz stabilizuje się w nim poziom zawilgocenia do około 5% i dodaje się minimum 15% masowych - w stosunku do surowca mineralnego - gliny, złasz-

cza iłu mioceńskiego oraz 5-8% masowych smoły koksowniczej ogrzanej do temperatury około 80°C, a mieszaninę podaje się do wysokosprawnych urządzeń mieszających i brykietuje się z ewentualnym zastosowaniem recyrkulacji. Jeżeli stosowany jest modyfikator w postaci wapna hydratyzowanego, dodaje się go w ilości 5-10% masowych w stosunku do brykietu.

Istnieje też możliwość uzupełniania surowca mineralnego, a właściwie kompozycji do brykietowania, innymi surowcami mineralnymi, zwłaszcza popiołami lotnymi /zawierającymi mullit/, żuźłami w ilości takiej, aby uziarnienie wypadkowe surowców mineralnych mieściło się w przedziale korzystnie 90-100% ziarn poniżej 3 mm.

Według wynalazku, w wersji drugiej, w surowcu mineralnym /z ewentualnym modyfikatorem - wapnem hydratyzowanym/ stabilizuje się poziom zawilgocenia do około 5%, a następnie dodaje minimum 15% masowych - w stosunku do surowca mineralnego gliny, zwłaszcza iłu mioceńskiego oraz 5-8% masowych smoły koksowniczej, ogrzanej do temperatury około 80°C, a mieszaninę podaje się na młyn i rozdrabnia do uziarnienia 90-100% ziarn poniżej 3 mm i brykietuje się z ewentualnym zastosowaniem recyrkulacji.

Modyfikator, czyli wapno hydratyzowane dozuje się do surowca mineralnego, podobnie jak dodatki innych surowców mineralnych, takich jak popioły lotne czy też żuźle. Proporcje wszystkich komponentów uzupełniających zestaw mineralny dobiera się jak dla wersji pierwszej, przy czym po rozdrobnieniu, a przed brykietowaniem kompozycji, uziarnienie winno mieścić się w przedziale 90-100% ziarn poniżej 3 mm. Wyniki systematycznych badań wykazały, że podstawowym warunkiem uzyskania brykietów mineralnych z surowców mineralnych, z dodatkiem gliny oraz smoły koksowniczej jest staranne przygotowanie surowca mineralnego. Przy poziomie zawilgocenia około 5%, następuje uniezależnienie się jakości brykietów od stopnia rozdrobnienia mieszaniny przeznaczonej do brykietowania, jeżeli stopień przemianu osiąga dość szeroki przedział charakteryzujący się udziałem ziarn 90-100% poniżej 3 mm. Zależności te są ważne w przypadku zachowania odpowiednich temperatur mieszaniny przed brykietowaniem rzędu 20°C lub powyżej 25°C, co ma związek zarówno z odpowiednią lepkością smoły koksowniczej i jej możliwością rozprzodzenia po powierzchniach o temperaturze zbliżonej do temperatury około 25°C. Wymienione parametry - poziom nawilżenia, rozdrobnienie surowca mineralnego oraz temperatury komponentów dają elastyczną możliwość realizowania technologii w dwóch wersjach. W przypadku wytwarzania brykietów, które stosowane będą w dalszych procesach i po pewnym czasie, korzystne rezultaty uzyskuje się stosując modyfikator /wapno hydratyzowane/, który znacznie poprawia jakość brykietów nie tylko po ich wytworzeniu, lecz również wraz z postępem czasu sezonowania. Dodatek modyfikatora poprawia jakość brykietów, przy czym przedozowanie jego ilości wywołuje skutek odwrotny.

W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że przy założeniu odpowiedniego przygotowania surowców mineralnych tj. nawilżenia, rozdrobnienia i jego temperatury, proponowany modyfikator i środki korygujące mineralne /popioły lotne, żuźle/ dodawane do części mineralnej spełniają dwufunkcyjną rolę pod względem jakości brykietów. Dodatki pyliste zwiększają stopień wypełnienia surowca mineralnego, przez co naturalnie układ korzystnie się zagęszcza, natomiast związki alkaliczne prawdopodobnie dezaktywują inhibitory procesu powolnego utleniania, zawarte w smole koksowniczej.

Przykłady stosowania wynalazku:

Wszystkie zastosowane w przykładach komponenty stałe, takie jak:

- 1/ surowiec mineralny - odsiany odpad bazaltowy 0-10 mm,
- 2/ glina - ił mioceński,
- 3/ wapno hydratyzowane,
- 4/ popiół lotny o uziarnieniu 100% poniżej 0,5 mm /uzupełniający surowiec mineralny/, przechowywano w zamkniętym pomieszczeniu tak, aby uzyskały temperaturę 24-28°C i takie stosowano w dalszym postępowaniu.

P r z y k ł a d I. Surowiec mineralny /78% masowych/ rozdrobniono do uziarnienia wynoszącego 92% ziarn poniżej 3 mm i wysuszono do zawartości wilgoci przemijającej 5,2%,

a następnie dodano 15% masowych iłu miocieńskiego i 7% masowych, ogrzanej do temperatury 80°C smoły koksowniczej. Po zmieszaniu, kompozycję przepuszczono przez mieszalnik - młyn bez tarczy i brykietowano trzykrotnie z recyrkulacją.

P r z y k ł a d II. Do surowca mineralnego /73% masowych/ jak w przykładzie I /uziarnienie 92% ziarn poniżej 3 mm, wilgoć przemijająca 5,2%/ dodano 15% masowych iłu miocieńskiego, 5% masowych wapna hydratyzowanego i 7% masowych ogrzanej do temperatury 80°C smoły koksowniczej. Po zmieszaniu, kompozycję przepuszczono przez mieszalnik - młyn bez tarczy i brykietowano trzykrotnie z recyrkulacją.

P r z y k ł a d III. Surowiec mineralny /72% masowych/ wysuszono do zawartości wilgoci przemijającej 5,0%, dodano 15% masowych iłu miocieńskiego, 8% masowych smoły koksowniczej ogrzanej do temperatury 80°C oraz 5% masowych popiołu lotnego. Po zmieszaniu i rozdrobieniu w młynie zaopatrzonym w tarczę, brykietowano trzykrotnie z recyrkulacją. Przed brykietowaniem próbkę poddano ekstrakcji we wrzącym benzynie i wyznaczono rozdrobienie wynoszące 95% ziarn poniżej 3 mm.

P r z y k ł a d IV. Surowiec mineralny /68% masowych/ wysuszono jak w przykładzie III i dodano 15% masowych iłu miocieńskiego, 7% masowych ogrzanej do temperatury smoły koksowniczej oraz 10% wapna hydratyzowanego. Po zmieszaniu i rozdrobieniu w młynie zaopatrzonym w tarczę, brykietowano trzykrotnie z recyrkulacją. Podobnie jak w przykładzie III wyznaczono stopień rozdrobienia wynoszący 98% ziarn poniżej 3 mm.

Jakość brykietów wytworzonych według wynalazku dla przykładów I-IV podaje tabela I. Zastosowane w niej symbole posiadają następujące znaczenie:

a/ ST40 - wskaźnik wytrzymałości brykietów powyżej 40 mm w próbie typu Shatter-Test z wysokości 4,5 m na stalową płytę, %

b/ /100-ST10/ - wskaźnik ścieralności brykietów w próbie jak powyżej, %
wytrzymałość na nacisk w temperaturze:

c/ W_0 - otoczenia,

d/ W_{400} - po prażeniu do 400°C i oziębieniu,

e/ W_{800} - po prażeniu do 800°C i oziębieniu
/próba destrukcyjna/

daN/brykiet

straty prażenia do temperatury:

f/ Δm_{400} - 400°C, %

g/ Δm_{800} - 800°C, %

T a b e l a I

Jakość brykietów w ocenie wskaźnikowej

wskaźnik	symbol i określenie	nr przykładu			
		I	II	III	IV
a/	ST40 %	80,0	80,0	80,0	80,0
b/	100-ST10 po 1/2 godz. od wytworzenia	6,0	4,0	7,0	7,0
a/	ST40 %	75,0	90,0	77,0	89,0
b/	100-ST10 po 3 dniach od wytworzenia	10,0	4,0	6,0	5,0
c/	W_0 daN/brykiet	8,0	13,0	12,0	17,0
d/	W_{400} daN/brykiet	4,0	14,0	14,0	24,0

c.d.tabeli I

wskaźnik	symbol i określenie	nr przykładu			
		I	II	III	IV
e/	W_{800} daN/brykiet	20,0	25,0	20,0	30,0
f/	Δ_{400}^m , %	22,0*	15,0	14,0*	11,0
g/	Δ_{400}^m , %	25,0	20,0	16,0*	16,0

*/ w brykietach powstały mikroszczeliny

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

1. Sposób wytwarzania brykietów z surowców mineralnych z dodatkiem gliny, zwłaszcza iłu miocenińskiego i smoły koksowniczej ogrzanej do temperatury około 80°C, z n a m i e n n y t y m, że surowiec mineralny rozdrabnia się do uziarnienia 90-100% poniżej 3 mm oraz stabilizuje się w nim poziom zawilgocenia do około 5% i dodaje się minimum 15% masowych w stosunku do surowca mineralnego gliny oraz 5-8% masowych smoły koksowniczej, a mieszaninę podaje się do wysokosprawnych urządzeń mieszających i brykietuje się z ewentualnym zastosowaniem recyrkulacji, przy czym mieszanina przed brykietowaniem posiada temperaturę rzędu 20°C, a korzystnie powyżej 25°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dodaje się 5-10% masowych w stosunku do brykietu wapna hydratyzowanego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że dodaje się inne surowce mineralne, zwłaszcza popioły lotne, żużle w ilości takiej, aby rozdrobnienie wypadkowe surowców mineralnych wynosiło korzystnie 90-100% ziarn poniżej 3 mm.

4. Sposób wytwarzania brykietów z surowców mineralnych z dodatkiem gliny, zwłaszcza iłu miocenińskiego i smoły koksowniczej ogrzanej do temperatury około 80°C, z n a m i e n n y t y m, że w surowcu mineralnym z ewentualnymi innymi surowcami mineralnymi, zwłaszcza popiołami lotnymi, żużlami, stabilizuje się poziom zawilgocenia do około 5%, dodaje minimum 15% masowych w stosunku do surowca mineralnego gliny oraz 5-8% masowych smoły koksowniczej, a mieszaninę podaje się na młyn i rozdrabnia do uziarnienia 90-100% ziarn poniżej 3 mm i brykietuje się z ewentualnym zastosowaniem recyrkulacji, przy czym mieszanina przed brykietowaniem posiada temperaturę rzędu 20°C, a korzystnie powyżej 25°C.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że do surowca mineralnego dodaje się 5-10% masowych w stosunku do brykietu wapna hydratyzowanego.