

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236346**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417043**

(51) Int.Cl.

C04B 33/132 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.04.2016**

(54)

Masa ceramiczna oraz sposób jej wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.11.2017 BUP 23/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

**EKOS POZNAŃ SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Poznań, PL
UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL
ZUZANNA KOWALKIEWICZ, Poznań, PL
KAROL WOLAŃSKI, Poznań, PL
PAWEŁ WOŹNIAK, Dąbrowa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janina Majchrzak

PL 236346 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest masa ceramiczna oraz sposób jej wytwarzania w procesie mieszania, zwłaszcza do wyrobu cegieł.

Wyroby ceramiczne, na przykład cegły ceramiczne, otrzymuje się poprzez uzyskanie jednolitej masy z materiałów ilastych (gliny) oraz wody, a następnie z masy tej formuje się gotowe wyroby poprzez wytłaczanie przez odpowiednie kształtki. Z czystych materiałów ilastych rzadko można uzyskać wyroby dobrej jakości, dlatego stosuje się różne dodatki, na przykład schudzające itp. W procesie formowania wyrobu stosuje się też smarowanie formy środkami przeciwprzyczepnymi, aby ograniczyć „przylepianie się” masy do urządzenia.

Sposób produkcji wyrobów ceramicznych polega na dokładnym wymieszaniu odpowiednich surowców, formowaniu uzyskanej masy ceramicznej, wysuszeniu i wypaleniu wyrobów w temperaturze około 900 do 1100°C. Podstawowymi surowcami do przygotowania masy ceramicznej są materiały ilaste, głównie gliny oraz woda. Uzyskanie dobrych wyrobów wyłącznie z materiałów ilastych zazwyczaj nie jest możliwe, dlatego do wytwarzania masy ceramicznej stosuje się szereg dodatków między innymi dodatków schudzających i uplastyczniających, zmieniających reologię plastycznej masy ceramicznej (A. Bolewski, M. Budkiewicz, P. Wyszomirski „Surowce ceramiczne” Wyd. Geologiczne, Warszawa 1991). Środki schudzające takie jak piasek kwarcowy, żużle, popioły lotne są mało reaktywne w procesie spiekania i przede wszystkim zmniejszają skurcz wypalania. Jednakże w przypadku wprowadzenia zbyt dużych ilości środków schudzających lub stosowania materiałów ilastych o małej plastyczności, konieczne jest stosowanie środków poprawiających plastyczność masy ceramicznej na przykład za pomocą środków chemicznych takich jak szkło wodne, chlorek wapnia (CaCl_2) czy organiczne substancje powierzchniowo czynne (P. Wiśniewski, Szkło i Ceramika vol. 59 s. 43–47, 2008). W procesie formowania wyrobu stosuje się też smarowanie formy środkami przeciwprzyczepnymi, aby ograniczyć „przylepianie się” masy do urządzenia.

Do przygotowania zestawu surowcowego masy ceramicznej, stosowane są różne dodatki organiczne na przykład oleje, smoły z przeróbki węgla i podobne, głównie jako nośniki energii, które ulegają spalaniu w procesie wypalania. Z niemieckiego zgłoszenia patentowego DE 3821443 znany jest sposób polegający na wykorzystaniu do produkcji masy ceramicznej odpadów popłotacyjnych (w ilości 5–20%) zawierających smoły z procesów koksowania węgla. Jako dodatek ulegający wypaleniu (nośnik energii), zgodnie z rosyjskim zgłoszeniem patentowym nr RU2011114466, stosowane są też emulsje olejowo-wodne pochodzące z instalacji oczyszczających stosowanych w rafineriach ropy naftowej. Emulsje takie zawierają 22–70% wody, a podstawowymi składnikami fazy olejowej są węglowodory takie jak parafiny, nafteny, związki aromatyczne i żywice. Emulsja tylko częściowo zastępuje wodę zarobową, przy zachowaniu stosunku glina: emulsja jak 1 : (0,09–0,33). Ilość dodawanej emulsji warunkowana jest możliwością jej równomiernego rozprowadzenia w całej masie ceramicznej, a podstawowym ograniczeniem jest wydzielanie się frakcji olejowej w trakcie mieszania masy zarobowej. Równomiernie rozprowadzona emulsja powoduje flokulację cząstek gliny ułatwiając usuwanie wody podczas suszenia uformowanych wyrobów w procesach suszenia.

Masa ceramiczna do wyrobu materiałów ceramicznych, zawierająca w zestawie surowcowym materiał ilasty, dodatki takie jak środki schudzające, uplastyczniające, energetyzujące i inne oraz wodę zarobową w ilości niezbędnej do uzyskania masy o odpowiedniej plastyczności, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako całkowity lub częściowy zamiennik dla wody zarobowej zawiera regenerowaną emulsję olejowo-wodną w ilości najmniej 5% objętościowych masy ceramicznej, korzystnie od 20% do 30%. Zgodnie z wynalazkiem regenerowaną emulsję olejowo-wodną, stanowi przepracowana emulsja olejowo-wodna, pochodząca z procesów obróbki mechanicznej metali zawierająca najczęściej 2–10% oleju emulgującego, częściowo odwodnioną do zawartości 40–60% objętościowych wody lub zemulgowana mieszanina koncentratu zawierającego 40–60% wody otrzymanego po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zawodnionych odpadowych olejów mineralnych i/lub odpadowej frakcji olejowej zawierających od 5 do 95% wody, lub zemulgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zobojętnionych odpadowych olejów roślinnych i/lub zwierzęcych.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania masy ceramicznej do wyrobu materiałów ceramicznych. Polega on na tym, że jako całkowity lub częściowy zamiennik dla wody zarobowej stosuje

się w ilości co najmniej 5% objętościowych masy ceramicznej, korzystnie od 20% do 30%, regenerowaną emulsję olejowo-wodną, pochodzącą z procesów obróbki mechanicznej metali, zawierającą najczęściej 2–10% oleju emulgującego, częściowo odwodnioną do zawartości 40–60% objętościowych wody lub zemulgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zawodnionych odpadowych olejów mineralnych i/lub odpadowej frakcji olejowej zawierających od 5 do 95% wody, lub zemulgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zobojętnionych odpadowych olejów roślinnych i/lub zwierzęcych.

W mieszaninach stosunek objętościowy koncentratu do przepracowanego oleju wynosi 1 do (0,5:2).

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie regenerowanych emulsji, zwłaszcza pochodzących z procesów obróbki mechanicznej metali, częściowo odwodnionych do zawartości 40–60% objętościowych wody jako całkowity lub częściowy zamiennik dla wody zarobowej ułatwia mieszanie składników masy przeznaczonej do wyrobu produktów ceramicznych w wyniku zmniejszenia obciążenia urządzeń mieszających. Ponadto odwodnione regenerowane emulsje wodno-olejowe zawierają znaczne ilości oleju, co powoduje lepszy poślizg masy ceramicznej podczas wytlaczania, co pozwala na zmniejszenie oporów tarcia przy przetłaczaniu masy ceramicznej przez ustnik wytłaczarki. Dzięki temu potrzeba mniej energii na formowanie wyrobu, a ponadto lepszy poślizg powoduje, że powierzchnia wyrobu jest bardziej gładka, krawędzie wyrobów są ostre i nieuszkodzone.

Surowe wyroby ceramiczne, jeśli tego wymaga proces produkcyjny, suszy się na powietrzu, przy czym czas suszenia jest krótszy niż w przypadku stosowania czystej wody zarobowej, ze względu na niższą zawartość wody w cieczy zarobowej.

W skład organicznej części koncentratu wchodzi oleje mineralne i syntetyczne – około 60–70%, emulgatory o wysokiej temp. wrzenia (pow. 200°C) – około 10–25%; inne substancje w tym zapobiegające korozji oraz przeciwstarzeniowe do 5%. Najczęściej występujące substancje chemiczne to, obok oleju mineralnego, aminy alkaliczne, etanoloaminy, kwasy karboksylowe, dodatki poprawiające rozpuszczalność, estry syntetyczne, glikol i pochodne glikolu, eter poliglikolowy, emulgatory niejonowe oraz anionowe, środki ochrony przeciwkorozyjnej, środki bakteriobójcze.

Zaletą wynalazku jest to, że nie ma potrzeby zmiany procesu wytwarzania wyrobów ceramicznych, szczególnie cegieł. Mieszaniny pochodzące z częściowego odwodnienia odpadowych emulsji chłodząco-smarujących, ze względu na dużą zawartość środków emulgujących, bardzo dobrze mieszają się z wodą praktycznie w dowolnym stosunku i mogą być dodawane do masy zarobowej zastępując częściowo lub całkowicie wodę.

Masa według wynalazku pozwala na zmniejszenie obciążeń mieszalników oraz obciążeń w trakcie wytłaczania produktu ceramicznego poprzez zmniejszenie oporów tarcia przy przetłaczaniu masy ceramicznej przez ustnik wytłaczarki. Otrzymane w ten sposób wyroby mają gładką powierzchnię oraz wyraźnie zaznaczone krawędzie.

Surowe wyroby ceramiczne, jeśli tego wymaga proces produkcyjny, suszy się na powietrzu, przy czym czas suszenia jest krótszy niż w przypadku stosowania czystej wody zarobowej, ze względu na niższą zawartość wody w cieczy zarobowej.

Ponadto ze względu na relatywnie wysoką wartość opałową, po zastosowaniu przepracowanych emulsji wodno-olejowych zamiast wody zarobowej lub jako jej części, obserwuje się podwyższenie temperatury wypału przy niższym zużyciu normalnie stosowanego paliwa, niezbędnego do wypalenia wyrobu ceramicznego oraz skrócenie czasu wypału o około 5–10% bez wpływu na jakość wyrobu.

Parametry wytrzymałościowe cegieł otrzymanych nawet z dużym dodatkiem częściowo odwodnionego koncentratu odpadowych emulsji chłodząco-smarujących były identyczne jak w przypadku procesu tradycyjnego. Test wymywalności metali ciężkich wykazał, że nie obserwuje się żadnego zwiększenia zawartości metali ciężkich w wodzie wymywającej w porównaniu z próbkami wyrobów ceramicznych otrzymanych bez dodatku częściowo odwodnionych emulsji przepracowanych. Obecność w masie ceramicznej składników organicznych wpływa na podniesienie temperatury wypału, co korzystnie wpływa na wiązanie składników w strukturze ceramicznej poprzez stworzenie lepszych warunków do „zeszklenia” wsadu ceramicznego. Także nie stanowi problemu zawartość nawet znacznych ilości chlorków, których obecność w tym przypadku może być korzystna, gdyż pełnią one funkcję topników.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I – porównawczy

Znany zestaw surowcowy o wilgotności początkowej ok. 5%, składający się z gliny oraz piasku jako dodatku schudzającego w celu rozdrobnienia i wstępnego wymieszania przepuszczono przez mieszalnik walcowy składający się z zębatach i gładkich walców, które obracają się przeciwbieżnie.

Dalsze ujednoludnienie zestawu surowców dokonano w gniotowniku, dodając wodę zarobową w ilości 20% w odniesieniu do początkowej ilości zestawu surowcowego, aż do uzyskania masy o odpowiedniej plastyczności i wilgotności około 20–22%. Gotową masę ceramiczną formowano mechanicznie za pomocą prasy pasmowej, w której poprzez przetłoczenie masy przez specjalny ustnik uformowano pasmo masy ceramicznej, które następnie mechanicznie pocięto na cegły. Gotowe cegły podsuszono do wilgotności około 8–10%, a następnie wypalano w piecu kręgowym Hoffmana opalanym miałem węglowym. Otrzymana cegła po wypaleniu miała prawidłowy, niezdeformowany kształt, ceglasto-czerwoną barwę i dźwięczny odgłos po uderzeniu. Wytrzymałość na ściskanie otrzymanej cegły odpowiadała klasie 15.

Przykład II

Z mieszaniny odpadowych (przepracowanych) emulsji pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oddestylowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem w wyparce próżniowej typu VacuDest. Zawartość oleju emulgującego w mieszaninie poddawanej destylacji nie ma istotnego znaczenia, wpływa jedynie na czas procesu niezbędnego do usunięcia określonej ilości wody. Koniec procesu destylacji zależy od lepkości pozostałości poddestylacyjnej. Zbyt duże odwodnienie może doprowadzić do powstania bardzo lepkiej substancji, której usunięcie z wyparki będzie trudne lub nawet niemożliwe. Proces prowadzi się korzystnie do uzyskania pozostałości poddestylacyjnej zawierającej 40–60% wody oraz lepkości umożliwiającej łatwe usunięcie pozostałości ze zbiornika wyparki. Pozostałość poddestylacyjna może zawierać chlorki – do 5000 mg/l.

Pozostałość poddestylacyjna może być bezpośrednio wykorzystana jako regenerowana emulsja olejowo-wodna stanowiąca zamiennik wody zarobowej w procesie wytwarzania masy ceramicznej lub jako baza emulgująca do otrzymania regenerowanych emulsji olejowo-wodnych zawierających wody zaolejone, tłuszcze posmażalnicze itp.

Przykład III

Do mieszaniny odpadowych (przepracowanych) emulsji pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających około 8% oleju emulgującego, dodano wodę zaolejoną z separatorów ropopochodnych oraz zaolejoną warstwę wodną z procesów rozdziału wody i olejów mineralnych, w stosunku 1:1 do mieszaniny emulsji przepracowanych. Następnie, analogicznie jak w przykładzie II, częściowo odwodniono, oddestylowując wodę pod zmniejszonym ciśnieniem w wyparce próżniowej typu VacuDest, uzyskując regenerowaną emulsję olejowo-wodną zawierającą ok. 48–50% składników olejowych, 1% składników mineralnych oraz około 50% wody (do uzupełnienia składu do 100%).

Przykład IV

Świeżo spuszczoną ze zbiornika wyparki próżniowej pozostałość poddestylacyjną z przykładu II, o temperaturze 55–60°C, zawierającą około 45% wody przepompowano do mieszalnika i przy intensywnym mieszanii dodano, wstępnie podgrzaną do temperatury 55–60°C, zawadnioną frakcją olejową z separatorów ropopochodnych, zawierającą około 70–80% wody. Stosunek objętościowy frakcji olejowej do pozostałości po destylacji wynosił 1:1. Po wystudzeniu do temperatury otoczenia, otrzymano regenerowaną emulsję olejowo-wodną, dobrze mieszającą się z wodą, zawierającą około 45–50% substancji organicznych, około 1,5% substancji nieorganicznych, głównie soli chlorkowych oraz wodę do uzupełnienia składu do 100%.

Przykład V

Odpadowe tłuszcze zwierzęce i roślinne w postaci zlewek olejów posmażalniczych, zawierające znaczne ilości kwasów tłuszczowych powstających w procesie obróbki termicznej, ogrzano do temperatury około 55°C, a następnie zobojętniono 10% roztworem NaOH. Otrzymaną mieszaninę intensywnie mieszając, dodawano porcjami do mieszalnika, do którego przepompowano świeżo spuszczoną ze zbiornika wyparki próżniowej pozostałość poddestylacyjną otrzymaną według przykładu II, o temperaturze 55–60°C i zawierającą około 60% wody. Stosunek objętościowy frakcji tłuszczowej do pozostałości po destylacji wynosił 1:0,1. Po wystudzeniu do temperatury otoczenia, otrzymano regenerowaną emulsję olejowo-wodną, dobrze mieszającą się z wodą, zawierającą około 50% substancji organicznych oraz około 0,5% substancji nieorganicznych, głównie soli chlorkowych oraz wodę do uzupełnienia składu do 100%.

Przykład VI

Analogicznie jak w przykładzie I przygotowano masę ceramiczną, w której zamiast wody zastosowano regenerowaną emulsję olejowo-wodną z przykładu II w ilości 26%. Następnie z masy tej wytłoczono cegły jak w przykładzie I. Zarówno uplastycznianie masy ceramicznej jak i przetłaczanie przez ustnik wymagało wyraźnie mniej energii (mniejsze obciążenie silników), a uzyskane surowe cegły miały znacznie gładszą powierzchnię i ostrzejsze krawędzie. Także proces suszenia przebiegał szybciej ze względu na niższą zawartość wody w masie przy takiej samej plastyczności. Zaobserwowano niższe zużycie węgla niezbędnego do wypalenia cegły.

Otrzymana cegła po wypaleniu miała prawidłowy, niezdeformowany kształt, ceglasto-czerwoną barwę i dźwięczny odgłos po uderzeniu. Badane cegły zrzucone na podłoże betonowe z wysokości 150 cm, nie uległy zniszczeniu (pęknięciu).

Zbadano mrozoodporność gotowego wyrobu i porównano z wynikami dla wyrobów uzyskanych bez dodatku emulsji. Ze względu na obecność w koncentracie metali ciężkich, zbadano ich zawartość w wyciągu wodnym.

Mrozoodporność badano według normy PN-75/B-12001 (cykl 24 godziny zamrażanie/24 godziny rozmrażanie). Po 25 cyklach zamrażanie/rozmrażanie nie zaobserwowano żadnych zmian na powierzchni badanych cegieł, żadnych spękań czy uszkodzeń.

Wymywalność metali ciężkich badano według normy PN-EN 12457-2. Rozdrobniony materiał odsiano na sicie 10 mm, a następnie frakcję podsitową zalano wodą w stosunku 10:1 (woda:rozdrobiony materiał) i mieszano na mieszalniku obrotowym przez 24 godziny. Przesączony wyciąg wodny analizowano na zawartość metali metodą spektroskopową na spektrometrze emisyjnym ICP-OES Vista-MPX firmy Varian. Nie zaobserwowano żadnego zwiększenia zawartości badanych metali w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi.

Przykład VII

Analogicznie jak w przykładzie I wytworzono gotowe cegły stosując w procesie przygotowania masy ceramicznej zamiast wody zarobowej regenerowane emulsje olejowo-wodne z przykładów III, IV i V w ilościach odpowiednio 5, 10 i 20% w odniesieniu do początkowej ilości zestawu surowcowego, ewentualnie dodając wody w celu uzyskania odpowiedniej plastyczności i wilgotności masy ceramicznej. Badania wykazały, że we wszystkich przypadkach uzyskano wyroby gotowe o parametrach praktycznie identycznych jak wyroby otrzymane według przykładu VI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Masa ceramiczna do wyrobu materiałów ceramicznych, zwłaszcza cegieł, zawierająca w zestawie surowcowym materiał ilasty, dodatki takie jak środki schudzające, uplastyczniające, energetyzujące i inne oraz wodę zarobową w ilości niezbędnej do uzyskania masy o odpowiedniej plastyczności, **znamienna tym**, że jako całkowity lub częściowy zamiennik dla wody zarobowej zawiera regenerowaną emulsję olejowo-wodną w ilości najmniej 5% objętościowych masy ceramicznej, korzystnie od 20% do 30%, przy czym regenerowaną emulsję olejowo-wodną, stanowi przepracowana emulsja olejowo-wodna, pochodząca z procesów obróbki mechanicznej metali zawierająca najczęściej 2–10% oleju emulgującego, częściowo odwodnioną do zawartości 40–60% objętościowych wody lub zemułgowana mieszanina koncentratu zawierającego 40–60% wody otrzymanego po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zawodnionych odpadowych olejów mineralnych i/lub odpadowej frakcji olejowej zawierających od 5 do 95% wody, lub zemułgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zubożonych odpadowych olejów roślinnych i/lub zwierzęcych.
2. Sposób otrzymywania masy ceramicznej do wyrobu materiałów ceramicznych, zwłaszcza cegieł, polegający na wymieszaniu materiału ilastego, wody zarobowej oraz takich dodatków jak środki schudzające, uplastyczniające, energetyzujące i inne, **znamienny tym**, że jako całkowity lub częściowy zamiennik dla wody zarobowej stosuje się w ilości co najmniej 5% objętościowych masy ceramicznej, korzystnie od 20% do 30%, regenerowaną emulsję olejowo-wodną, pochodzącą z procesów obróbki mechanicznej metali, zawierającą najczę-

ściej 2–10% oleju emulgującego, częściowo odwodnioną do zawartości 40–60% objętościowych wody lub zemulgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zawodnionych odpadowych olejów mineralnych i/lub odpadowej frakcji olejowej zawierających od 5 do 95% wody, lub zemulgowana mieszanina zawierająca 40–60% wody otrzymana po destylacji odpadowych emulsji olejowo-wodnych pochodzących z różnych procesów obróbki metali, zawierających najczęściej 2–10% oleju emulgującego, oraz zubożonych odpadowych olejów roślinnych i/lub zwierzęcych.