

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246378 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439113**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.03 BUP 14/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.13 WUP 02/2025**

(51) MKP:

C09C 1/24 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 3/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**IRONCOLOUR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Ostrołęka, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ŁUKASZ BOŻEK, Ostrołęka, PL
ARKADIUSZ GAŚIŃSKI, Bramki, PL
AGNIESZKA ANTOSIK, Warszawa, PL
MAŁGORZATA SĄCZAWA, Warszawa, PL
PAULINA TYMOWICZ-GRZYB, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Dorota Rzążewska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania pigmentu z osadów pofiltracyjnych i jego zastosowanie

PL 246378 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentu z osadów pofiltracyjnych i jego zastosowanie do barwienia wyrobów ceramiki budowlanej.

W stanie techniki znanych jest wiele sposobów wytwarzania pigmentów. Z publikacji M. H. Aly i wsp., *Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures*, *Ceramica* 56, 156–161 (2010) znany jest sposób wytwarzania czarnego pigmentu ceramicznego o strukturze spinelu z zastosowaniem lokalnych i niedrogich minerałów w tym rudy chromitu i manganu. Sposób wytwarzania pigmentu barwnego polegał na kalcynacji mieszanin chromitu i tlenku manganu zawierających 30, 40 i 50% wag. tlenku manganu odpowiednio o niskiej i wysokiej jego zawartości. Skład fazowy i charakterystykę mikrostruktury zarówno surowca, jak i wytworzonych pigmentów oceniono i opisano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, fluorescencji rentgenowskiej, mikroskopii polaryzacyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej. Udowodniono, że pigmenty otrzymane podczas kalcynacji w temperaturze 1250°C tworzą strukturę spinelową typu Cr_2FeO_4 niezależnie od składu i użytego minerału. Natomiast barwa pigmentu waha się od ciemnej czerni do jasnoszarej w zależności od zawartości chromitu lub manganu.

W publikacji G. Sukmarani i wsp. „*Synthesis of manganese ferrite from manganese ore prepared by mechanical milling and its application as an inorganic heat-resistant pigment*” *Journal of Materials Research and Technology* 9, 4, 8497–8506 (2020) opisano sposób wytwarzania pigmentu o wysokiej odporności termicznej przy użyciu kalcynowanej rudy manganu i Fe_2O_3 otrzymanych sposobem mechanicznego mielenia i kalcynacji. Faza MnFe_2O_4 wraz z procesem mielenia formuje się w 800°C, natomiast bez procesu mielenia fazę spinelu można uzyskać w temperaturze 1000°C. Ponadto, pomiar koloru pokazuje, iż próbka z pełną fazą MnFe_2O_4 daje najciemniejszy kolor, podczas gdy obecność Fe_2O_3 i Mn_2O_3 prowadzi do wzrostu jasności koloru wytwarzanego pigmentu.

W patencie EP0440958B1 ujawniono sposób wytwarzania czarnego pigmentu składającego się zasadniczo ze spinelowych mieszanych kryształów z szeregu mieszanin magnetyt-ferryt manganu. Sposób wytwarzania pigmentu charakteryzuje się tym, że sole żelaza (II) lub mieszaniny żelaza (II) i sole manganu (II) utlenia się w roztworze lub po reakcji alkalicznymi środkami strącającymi, dodatkowo w celu ustalenia zawartości żelaza (III) utlenia się innymi środkami utleniającymi, korzystnie gazami zawierającymi tlen, a następnie pigment jest filtrowany, przemywany, suszony i mielony.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pigmentu z materiału odpadowego po filtracji wody głębinowej, którym jest zawiesina manganowo-żelazowa pobrana z osadów filtracyjnych ze stacji uzdatniania wody, zawierająca mangan i żelazo oraz fosforany, charakteryzujący się tym, że osad pofiltracyjny przesiewa się na sicie wibracyjnym o wymiarze oczek 100–125 μm w celu odseparowania frakcji piaskowej, następnie uzyskaną zawiesinę poddaje się procesowi sedymentacji przy zastosowaniu flokulanta w ilości 3% obj., po czym osad po zlanii nadmiaru wody suszy się na powietrzu lub w suszarni do uzyskania zawartości wody poniżej 8% wag, dalej osad poddaje się obróbce termicznej w piecu elektrycznym lub gazowym w temperaturze w zakresie 500–1200°C przez okres 6–12 godzin a uzyskany spiek rozdrabnia się na proszek o wielkości ziarna 20 μm za pomocą młyna kulowego i opcjonalnie suszy do poziomu wilgotności 5%. Wstępne przesiewanie osadu filtracyjnego jest konieczne wtedy, gdy w osadzie występuje powyżej 2% frakcji piaskowej (cząstki o średnicy powyżej 65 μm). Jeśli wspomnianej frakcji jest mniej, wówczas ten etap można pominąć.

W sposobie według wynalazku w celu wytworzenia pigmentu czarnego, ciemnoszarego lub ciemnobrązowego o strukturze tlenków żelaza i manganu jako surowiec wyjściowy stosuje się materiał odpadowy po filtracji wody głębinowej, którym jest zawiesina manganowo-żelazowa pobrana ze stacji uzdatniania wody.

Granulacja osadu ma wpływ na barwę i właściwości fizyko-chemiczne. Korzystne jest pozbycie się frakcji osadu o wielkości cząstek w zakresie 0,1–0,5 mm, w której występuje najwięcej okruchów kwarcu. Również frakcja poniżej 0,1 mm zaburza przestrzeń pożądaną ciemnych barw pigmentu, z uwagi na dużą zawartość czerwonego hematytu. Dodatkowo, separacja frakcji piaskowej z osadu zapobiega powstawaniu krzemianów żelaza (forsterytu-fajalitu) i manganu podczas procesu wypalania.

Tabela 1. Rozkład wielkości ziaren badanego osadu

Uziarnienie [μm]			
Dv (10)	Dv (50)	Dv (90)	Dv (99)
3,2	13,1	50,1	119

W sposobie według wynalazku obróbkę termiczną (wypalanie) w piecu gazowym korzystnie prowadzi się w atmosferze redukcyjnej. W trakcie wypalania osad podaje się przetrzymaniu izotermicznemu poprzez utrzymywanie maksymalnej temperatury pieca wypalania przez 1 godzinę.

W toku prac badawczo-rozwojowych badano wpływ składu osadu, warunków wypalania i rozdrobnienia na uzyskanie pigmentu o pożądanej barwie.

Do oceny przestrzeni barw zastosowano system La^*b^* , gdzie L oznacza jasność barwy, a^* oznacza udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, zaś b^* oznacza udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie. Wyniki badań barwy przedstawiono również stosując standard CIE LC^*h^* , w którym parametr L oznacza jasność, parametr C^* chromatyczność według wzoru $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$, zaś h^* oznacza odcień barwy według wzoru $h^* = \arctan(b^*/a^*)$. Skala ta jest bardziej odpowiednia do oceny ciemnych pigmentów, przy czym im niższy wskaźnik C^* , tym bardziej achromatyczna (szara) jest próbka, przy niższej jasności L^* przybierając barwę czarną. Odcień to kąt w układzie CIE LC^*h^* .

Pigment o barwie czarnej otrzymuje się, gdy występuje największa zawartość fazy spinelowej (jakobsytu i /lub magnetytu).

Prace badawcze wykazały, że najwięcej fazy spinelowej powstaje przy wypalaniu w temperaturze 1200°C , gdzie wówczas parametry chromatyczności (a^* i b^*) spadają, jednak wzrasta nieco jasność L, czyniąc pigment ciemnoszarym. Dodatkowo, pigmenty wypalone w tej temperaturze charakteryzują się mocnym spieczaniem, co sprawia, że są one dużo trudniejsze w obróbce. Okazało się, że obniżenie temperatury kalcynacji o 100°C , do poziomu 1100°C lub niższej poprawia podatność pigmentu na mienienie. Dodatkowo, zaobserwowano, że osad wypalony w temperaturze 1100°C daje najniższą jasność L^* , przy nieco tylko podwyższonej chromatyczności C^* . Natomiast pigmenty z niższych temperatur mają już odcień wyraźnie brązowy. Dlatego też ustalono, że korzystną temperaturą sposobu wytwarzania czarnych pigmentów z tlenków żelaza i manganu jest temperatura 1100°C .

Wypalanie osadu w czasie 6–9 h w temperaturze 800°C powoduje przekształcenie materiału bezpostaciowego w substancję krystaliczną o strukturze hematytu oraz mniejszej ilości spinelu typu magnetytu (Fe_3O_4) i jakobsytu (MnFe_2O_4).

W toku prac badawczych okazało się również, że lepsze wyniki barwy dla pigmentu czarnego (tj. niska jasność L^* i niska chromatyczność C^* , a^* i b^*) i wyższy udział spineli obserwowany jest dla materiału wypalonego w piecu gazowym, korzystnie stosując atmosferę redukcyjną.

Barwę pigmentu w kierunku czarnej poprawia także obróbka osadu przed wypalaniem, obejmująca przemycie osadu i pozbycie się związków rozpuszczalnych, gdyż następuje wówczas spadek jasności L^* i chromatyczności C^* oraz wzrost zawartości spineli.

Dlatego też w sposobie według wynalazku osad pofiltracyjny można zagęścić poprzez dodanie flokulanta, następnie odfiltrowanie części stałych i przemycie osadu przed dalszą obróbką.

Korzystnie pożądaną barwę pigmentu uzyskuje się, gdy spiek powstały po wypalaniu osadu rozdrabnia się na proszek, którego ziarna o wielkości powyżej $22\ \mu\text{m}$ stanowią nie więcej niż 10% wag., natomiast ziarna o średnicy poniżej $5\ \mu\text{m}$ stanowią co najmniej 50% wag. Rozdrabnianie można prowadzić w młynie kulowym na mokro, po czym suszy się powstały pigment.

Pigment wytworzony sposobem według wynalazku nie zawiera chromu i niklu, obecnych w komercyjnych pigmentach, poza tym jest on odporny na promieniowanie UV. Oprócz tego, w składzie pigmentu wytworzonego sposobem według wynalazku, występują też znaczące ilości fosforanów, w tym whitlockitu, które poprawiają odporność mechaniczną wyrobu barwionego pigmentem. Przeprowadzone badania potwierdzają, że w pewnych przykładach wykonania, jak barwienie pustaka ceramicznego czy barwienie dachówek i wyrobów klinkierowych parametry wytrzymałości ulegają poprawie o 1–3%. Dla cegieł stwierdzono podwyższenie wytrzymałości na zginanie z $15,7\ \text{MPa}$ na $16,7\ \text{MPa}$, natomiast dla dachówek wzrost ten był bardziej znaczący – z $9,1\ \text{MPa}$ dla dachówki bez pigmentu do $12,2\ \text{MPa}$ (zawartość pigmentu 5%) i $15,1\ \text{MPa}$ (zawartość pigmentu 10 i 20%).

Mimo, iż w stanie techniki znane są sposoby otrzymywania pigmentów na bazie przetwarzania osadów z klarowania wody głębinowej, gdzie osad o zawartości żelaza co najmniej 42% poddaje się kalcynacji do uzyskania czekoladowobrązowej barwy, a następnie mieli się. Jak się jednak okazało pigment do zastosowań w barwieniu wyrobów ceramiki budowlanej lub jako dodatek barwiący do masy, z której formuje się wyroby budowlane albo jako dodatek barwiący do betonu, w celu zapewnienia odpowiednich właściwości mechanicznych tych materiałów musi być wypalany w temperaturach zapewniających odpowiedni skład fazowy. Kalcynacja osadu, którą prowadzi się przez okres łącznie 2 godzin poprzez stopniowe podgrzewanie wysuszonego szlamu tlenku żelaza do temperatury 600°C w celu uzyskania czekoladowobrązowego pigmentu lub do temperatury 800°C w celu uzyskania jasnoczerwonej barwy pigmentu i do temperatury 1050°C w celu uzyskania czarnego pigmentu pozwala na uzyskaniu pigmentu o barwie bliskiej do pożądanej, jednak barwione tymi barwnikami wyroby nie spełniają norm wytrzymałościowych. Podczas badań porównawczych wykazano obniżenie wytrzymałości betonu o ponad 20,5%, co nie spełnia wymagań normy PN-EN 12878 zgodnie z którą maksymalne obniżenie wytrzymałości betonu na ściskanie nie powinno być po 28 dniach wyższe niż 8% dla kategorii B pigmentów.

Pigment wytworzony sposobem według wynalazku stosuje się do barwienia różnego rodzaju wyrobów, zwłaszcza ceramiki budowlanej takich jak dachówki, cegły, płytki ceramiczne. Możliwe jest także zastosowanie pigmentu do barwienia masy, z których wytwarza się te wyroby (barwienie w masie), poprzez zastosowanie pigmentu jako dodatku barwiącego do betonu, masy gresowej, masy ceglarskiej, masy do wytwarzania dachówek ceramicznych i tym podobnych. Obecnie stosowane pigmenty czarne do betonów i zapraw są przeważnie oparte na węglu (sadzy), co w znaczący sposób (powyżej 10%) obniża wytrzymałość mechaniczną zapraw na ściskanie i zginanie. Ponadto, wadą tych pigmentów jest brak odporności na promieniowanie UV. Istnieje zatem potrzeba opracowania sposobu wytwarzania pigmentu o zwiększonej trwałości i bez zawartości szkodliwych dodatków (m.in. niklu i chromu), który przeznaczony jest do barwienia wyrobów ceramiki budowlanej oraz wyrobów z betonu.

Nieoczekiwanie okazało się, że można wytworzyć pigment do betonu na bazie mieszanki węgla i otrzymanych faz spinelowych w zakresie barwy czarnej oraz bez dodatku węgla w zakresie barwy ciemno szarej.

Rozwiązanie według wynalazku zilustrowano na figurach rysunku, na których:

Fig. 1 przedstawia wielkość cząstek (μm) ziarna osadu;

Fig. 2 przedstawia odwzorowanie barwy pigmentu w zależności od temperatury wypalania.

Barwa płytek odpowiada następującym kolorom według palety RAL:

- LB_800 – RAL 8016
- LB_900 – RAL 8028
- LB_1000 – RAL 8017
- LB_1100 – RAL 9011
- LB_1200 – RAL 8019

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

Osad pofiltracyjny pozyskany ze stacji uzdatniania wód w Ciechanowie poddano wstępnej obróbce poprzez przesianie na sicie wibracyjnym o wymiarze oczek 100–125 μm w celu odseparowania frakcji piaskowej. Następnie materiał w stanie zawiesiny poddano procesowi sedymentacji. Zastosowanie ilości 3% obj. flokulantu (koagulant o nazwie Magnafloc LT32 firmy BASF na bazie poliaminy) wykazało pozytywny wpływ na przyspieszenie procesu sedymentacji osadu w zawiesinie. Umożliwiło to 68% wzrost szybkości sedymentacji przy zastosowaniu takiego samego stosunku wody do osadu. Z powyższych względów wnioskować można, że korzystne jest dodawanie co najmniej 3% obj. flokulantu w celu przyspieszenia procesu sedymentacji osadu. Tak przygotowany osad, po zlanu nadmiaru wody, należy suszyć na powietrzu lub w mniejszej skali w suszarkach laboratoryjnych do momentu całkowitego usunięcia wody z zawiesiny.

Przesianą zawiesinę zagęszczono poprzez sedymentację i wysuszono do wilgotności max. 8%. Następnie materiał poddano obróbce termicznej (wypalaniu) w temperaturach i czasach jak podano w Tabeli 3. Powstały spiek zmielono w młynie kulowym na mokro do uzyskania uziarnienia około 20 μm z zastosowaniem dobranych parametrów prowadzenia procesu mielenia (stosunek pigment:mielniki 1:3, stosunek pigment:woda 1:0,7). Proces mielenia wynosił od 20 do 40 min w zależności od badanej próbki. Następnie zawiesinę wysuszono w temperaturze 110°C do uzyskania uziarnienia pigmentu jak przedstawiono w Tabeli 4.

Parametry barwy uzyskanego proszku mieszczą się wówczas w zakresie barwy czarnej przedstawionym w Tabeli 3.

Ocena parametrów barw

Parametry barw próbek pigmentu oceniano metodą spektrometryczną aparatem MiniScan XE firmy HunterLab, stosując źródło oświetlenia D65 (symulacja światła dziennego) i kąt obserwatora 10°. Przygotowanie preparatu proszkowego polegało na wylaniu nieprzezroczystej warstwy zawiesiny pigmentu na płaskie, nasiąkliwe podłoże ceramiczne. Po wyschnięciu badano barwę uzyskanej powierzchni. Badania barwy cegieł, dachówek i betonów przeprowadzono na płaskich powierzchniach uzyskanych kształtek, dla niektórych typów betonu i ceramiki konieczne było zeszlifowanie powierzchni przed badaniem.

Wnioski

Dla osiągnięcia barwy czarnej korzystna jest jak największa zawartość fazy spinelowej (jakobsytu i /lub magnetytu). Najwięcej tej fazy powstaje przy wypalaniu w temperaturze 1200°C. Jednak w tej temperaturze o ile parametry chromatyczności (a^* i b^*) spadają, to wzrasta nieco jasność, czyniąc pigment ciemnoszarym. Dodatkowo pigmenty wypalone w tej temperaturze charakteryzują się mocnym spiečeniem, co czyni je dużo trudniejszymi w obróbce. Znacznie łatwiej mieleniu poddają się produkty otrzymane w temperaturze 1100°C i niższych. Dodatkowo osad wypalony w temperaturze 1100°C daje najniższą jasność L^* , przy nieco tylko podwyższonej chromatyczności C^* . Pigmenty z niższych temperatur mają już odcień wyraźnie brązowy. Bazując na tych wynikach, wytypowano temperaturę 1100°C jako optymalną do otrzymywania czarnych pigmentów z tlenków żelaza i manganu. Porównując pigmenty wypalone w piecu elektrycznym i gazowym, nieco lepsze (bardziej czarne) barwy i wyższy udział spineli obserwowany był dla materiału wypalonego w piecu gazowym. W związku z tym do wypalania pigmentu można stosować również piec gazowy.

Tabela 2. Barwa pigmentów – ważna dla proszków o średnim uziarnieniu jak w Tabeli 4.

Nr próbki	Temperatura wypalania °C	Parametry barwy				
		L	a^*	b^*	C^*	h^*
1	500_piec elektryczny	27,49	5,89	9,15	10,88	57,23
2	800_piec elektryczny	24,01	4,09	3,61	5,46	41,43
3	900_piec elektryczny	27,18	2,37	2,48	3,43	46,30
4	1000_piec elektryczny	27,42	2,79	2,25	3,58	38,88
5	1100_piec elektryczny	28,92	1,32	1,69	2,14	52,00
6	1200_piec elektryczny	32,66	1,13	1,00	1,51	41,50
7	970_piec gazowy	28,27	3,46	2,82	4,46	39,18
8	1040_piec gazowy	28,31	2,81	2,94	4,07	46,29
9	1100_przemyte	27,47	0,84	0,55	1,00	33,22
10	1200_przemyte	28,62	2,38	1,84	3,00	37,71

Tabela 3. Parametry uziarnienia pigmentu

Nr próbki	Temperatura wypalania °C	Parametry uziarnienia [µm]		
		D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)
2	800_piec elektryczny	0,17	2,80	20,08
3	900_piec elektryczny	0,21	4,06	19,82
4	1000_piec elektryczny	0,18	3,14	15,94
5	1100_piec elektryczny	0,22	4,98	19,33
6	1200_piec elektryczny	0,27	4,89	21,25

Analiza składu chemicznego pigmentów

Analizę składu fazowego próbek pigmentów przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Skład fazowy pigmentów spiekanych w różnych temperaturach

Temperatura	spinel	hematyt	whitlockit	kwarc	krystobalit
500	33,99	50,88	3,65	5,27	0,43
800	33,60	50,36	4,93	3,94	-
900	15,18	63,96	6,53	6,13	0,75
1000	22,18	51,22	9,50	6,87	3,13
1100	29,76	45,19	12,11	4,29	2,49
1200_I	50,17	27,23	12,81	1,12	1,90
1200_II	52,84	20,82	13,22	5,92	1,32
1200_III	54,17	22,82	13,51	0,66	2,33
LB_970_piec gaz.	43,22	38,52	6,21	4,39	2,65
LB_1040_piec gaz.	56,59	17,86	13,19	4,72	0,58
LB_1100_przem	33,47	41,66	15,15	1,93	2,35
LB_1200_przem	64,26	15,7	15,55	0	0,62

gdzie: spinel (jakobsyt)- $(\text{Mn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, hematyt - Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, whitlockit -

$\text{Ca}_3(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$, kwarc – SiO_2 , krystobalit – SiO_2

Przykład 2

Badanie wytrzymałości mechanicznej betonu barwionego pigmentem czarnym

Zgodnie z normą PN-EN 12878 wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach nie powinna być zmniejszona w porównaniu z mieszanką bez pigmentu, o więcej niż 8% dla kategorii B. Standardowo do barwienia betonu na kolor czarny używa się tlenków żelaza i/lub modyfikowanej sadzy technicznej. Sadza

techniczna powoduje jednakże zmniejszenie jego wytrzymałości mechanicznej. Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu betonu z dodatkiem 5% pigmentu czarnego, spiekanego w temperaturze 1100°C (LB 1100 5%). Ponadto przetestowano mieszaninę pigmentu (LB) z modyfikowaną sadzą techniczną (CB) w stosunku CB:LB 1:3, CB:LB 1:2 oraz CB:LB 1:1. Wyniki badania przedstawia Tabela 5.

Zastosowanie pigmentu otrzymanego sposobem według wynalazku spowodowało zwiększenie wytrzymałości betonu na ściskanie, przy zachowaniu barwy tylko o nieznacznie mniejszej intensywności. Jak widać zwiększanie ilości sadzy technicznej w pigmentcie powoduje osłabienie wytrzymałości. Badania wykazały, że beton barwiony sadzą techniczną N326 osiągnął wytrzymałość na ściskanie na średnim poziomie 38,1 MPa, co oznaczało spadek wytrzymałości o 21,11% w stosunku do próbki referencyjnej bez pigmentu.

Tabela 5. Wyniki badania barwy betonu barwionego pigmentem

	L	a*	b*
Referencyjna	54,39	-0,29	2,96
LB 1100 5%	49,07	-0,34	0,62
CB:LB 1:3	44,86	-0,62	-1,2
CB:LB 1:2	42,39	-0,63	-1,32
CB:LB 1:1	45,44	-0,74	-0,38
CB 326 2%	42,56	-1,24	-1

Tabela 6. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie betonu barwionego pigmentem (średnia z 6 prób)

Próbka	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Odchylenie standardowe [MPa]	Spadek wytrzymałości [%]
Referencyjna	48,2	0,89	0,00
LB 1100 5%	49,4	1,02	-2,45
CB:LB 1:3	47,5	1,49	1,62
CB:LB 1:2	47,2	0,93	2,23
CB:LB 1:1	46,3	0,87	4,11
CB 326 2%	38,1	1,15	21,11

Przykład 3

Badanie wytrzymałości mechanicznej masy ceglarskiej barwionej pigmentem

Przygotowanie próbek do badań rozpoczęto od przygotowania masy z ilit warwowego. Suchy materiał został rozkruszony i namoczony w dużej ilości wody w celu jego homogenizacji. Po ujednorodnieniu gęstwy została sprawdzona jej wilgotność. Po doprowadzeniu materiału do wilgotności, przy której właściwości plastyczne są optymalne, przygotowano masy do formowania testowych kształtek ceramiki budowlanej, przy zastosowaniu różnej zawartości dodatku w postaci pigmentu na bazie osadu po oczyszczaniu wód gruntowych.

W Tabeli 7 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie dla badanych materiałów. Jest to kluczowy parametr przy ocenie przydatności tworzywa jako materiału budowlanego. Zaskakujące jest to, że parametr ten wzrasta wraz ze wzrostem udziału pigmentu hematytowo-spinelowego. Dodatkowo otrzymane materiały mają wyraźnie wyższą skurczliwość po wypaleniu, co wskazuje, że dodatek pigmentu wpływa na większe spiekanie wyrobu, w konsekwencji dając podwyższone parametry wytrzymałości na ściskanie.

Tabela 7. Wilgotność po zaformowaniu, skurczliwość wypalania i wytrzymałość na ściskanie dla tworzywa ceramicznego z ilu warwowego z dodatkiem różnych ilości pigmentu

Oznaczenie masy (zawartość pigmentu)	Wilgotność po zaformowaniu	Skurczliwość wypalania	Wytrzymałość na ściskanie
I (bez pigmentu)	21,3%	0%	43,85 MPa
P (10% LB_1100)	22,4%	0,9%	47,02 MPa
T (20% LB_1100)	19,9%	1%	50,19 MPa

Przykład 4

Badanie przesiąkliwości i wytrzymałości mechanicznej masy dachówek ceramicznych barwionych pigmentem

Do przeprowadzenia badań masy dachówek ceramicznych zastosowano surowiec z kopalni Pałęgi znajdującej w województwie świętokrzyskim w Polsce. Złoże „Pałęgi” budują dolnotriasowe iłowce i mułowce o barwie wiśniowoczerwonej do ciemnobrązowej z plamami i smugami seledynowymi. Dzięki składowi chemicznemu i mineralnemu oraz własnościom technologicznym jest surowcem do produkcji wyrobów ceramicznych takich jak dachówki czy elewacyjne cegły i płytki klinkierowe.

Z przygotowanych mas o różnej zawartości pigmentu (0%, 5%, 10% i 20%) uformowano kształtki, które następnie zostały wysuszone i wypalone w piecu komorowym. Przed badaniem przesiąkliwości wypalone dachówki były zanurzone w wodzie przez 48 godzin, a następnie wysuszone w temperaturze 105°C do stałej masy i ochłodzone do temperatury pokojowej. Badanie zostało przeprowadzone według metody, która polega na oznaczeniu czasu, jaki upływa od rozpoczęcia badania do chwili spadku pierwszej kropli z dolnej powierzchni dachówki pod wpływem ciśnienia słupa wody o wysokości 60 mm wywieranego na górną powierzchnię dachówki. Maksymalny czas badania wynosi 20 godzin. Schemat badania przedstawia Rysunek 4.

Dla wszystkich przebadanych płytek przez czas 20 godzin nie spadła kropla wody. Po kilku godzinach na dolnej powierzchni dachówki zaobserwowano pojawienie się wilgoci która utrzymywała się przez cały czas badania, jednak nie powodowała przeciekania i skraplania wody. Zarówno dachówki bez pigmentu jak i dla dachówki zawierające 5%, 10% i 20% pigmentu można zaklasyfikować do kategorii I ponieważ posiadają współczynnik przesiąkliwości [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{doba})$] $\leq 0,8$ według normy PN-EN 539-1:2007.

Badanie nośności na zginanie przeprowadzono na próbkach po badaniu przesiąkliwości. Powierzchnia została oczyszczona z silikonu, po czym próbki zostały wysuszone z resztek wilgoci pozostałych po badaniu przesiąkliwości. Badanie nośności na zginanie polega na ułożeniu dachówki na dwóch podporach rozstawionych w odległości równej dwóm trzecim długości dachówki i przyłożeniu od góry obciążenia na całej szerokości dachówki w środku między podporami. Odległość między podporami wynosiła 120 mm. Badane dachówki uznaje się za spełniające wymagania, jeżeli poddane obciążeniu zginającemu, nie ulegną złamaniu pod obciążeniem F nie mniejszym niż:

- 600 N – dachówki płaskie (karpiówki)
- 900 N – dachówki z zamkami podłużnymi i poprzecznymi, z płaską powierzchnią licową
- 1000 – dachówki mnich-mniszka
- 1200 – pozostałe dachówki

Wzrost zawartości pigmentu LB_1100 w masie poprawia parametr wytrzymałości na zginanie o 67% (w przypadku dodatku 10% LB_1100). Wyniki przedstawia Tabela 8.

Tabela 8. Wyniki pomiarów nośności na zginanie dla dachówek o różnej zawartości pigmentu LB_1100

Symbol próbki	Obciążenie łamiące $F[\text{N}]$	Wytrzymałość na zginanie [N/mm^2]
P (bez pigmentu)	1116,7	9,1
P (5% LB_1100)	1330,4	12,2
P (10% LB_1100)	1782,9	15,2
P (20% LB_1100)	1793,5	15,1

Wnioski

Pigment wytworzony sposobem według wynalazku różni się pod względem składu chemicznego. Oprócz faz krystalicznych tj. magnetyt i jakobsyt, w pigmentcie dość znaczny udział stanowią fosforany, w tym krystaliczny whitlockit, który ma właściwości cementujące. Im większy udział whitlockitu w pigmentcie, tym lepsza odporność mechaniczna produktu barwionego takim pigmentem.

Dodatkowo whitlockit ma udział żelaza i manganu, co zmienia jego barwę na ciemniejszą i nie powoduje pogorszenia intensywności pigmentu.

Przykład 5

Badanie wytrzymałości mechanicznej betonu barwionego pigmentem czarnym (przykład porównawczy).

Dla wykazania wpływu pigmentu otrzymywanego sposobem według wynalazku przygotowano pigment innym sposobem niż wg wynalazku i przeprowadzono badania wytrzymałościowe.

Osad z filtracji wody głębinowej o zawartości żelaza min. 42% wysuszono do zawartości wody 8% a następnie poddano stopniowemu spiekaniu w temperaturach, odpowiednio 800°C przez 2 godziny (próbka a), 600°C przez 1,7 godziny (próbka b), 1050°C przez 2,3 godziny (próbka c). Uzyskano kolory pigmentów: próbka a) jasnoczerwony, próbka b) brązowy, próbka c) ciemnoszary.

Następnie przygotowano wyroby barwione pigmentami a), b) i c), jak opisano w przykładach 2 i 3. Wyniki przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Wyniki badań wytrzymałościowych

Próbka	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] [po 28 dniach]	Spadek wytrzymałości [%]
Beton barwiony 4% pigmentem a)	40,7	15,56
Beton barwiony 4% pigmentem b)	33,6	30,29
Beton barwiony 4% pigmentem c)	42,5	11,82
Beton niebarwiony	48,2	0
Beton barwiony 5% pigmentem LB_1100	49,4	-2,45

Wnioski

Beton barwiony pigmentami a, b i c wykazał bardzo wyraźne osłabienie wytrzymałości na ściskanie badanej według normy PN-EN 12878. Jego wytrzymałość po 28 dniach była znacznie mniejsza w porównaniu z mieszanką bez pigmentu. Beton barwiony tymi pigmentami nie kwalifikuje się nawet do kategorii B, a więc jego jakość byłaby bardzo niska i mało użyteczna w warunkach komercyjnych. Co ciekawe największe obniżenie wytrzymałości wykazał beton barwiony pigmentem „b”, a więc spiekany w najniższej temperaturze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pigmentu z materiału odpadowego po filtracji wody głębinowej, którym jest zawiesina manganowo-żelazowa pobrana z osadów filtracyjnych ze stacji uzdatniania

wody, zawierająca mangan i żelazo oraz fosforany, **znamienny tym**, że osad filtracyjny przesiewa się wstępnie na sicie wibracyjnym o wymiarze oczek 100–125 μm w celu odseparowania frakcji piaskowej, następnie uzyskaną zawiesinę poddaje się procesowi sedymentacji przy zastosowaniu flokulanta w ilości 3% obj., po czym osad po zlaniu nadmiaru wody suszy się na powietrzu lub w suszarni do uzyskania zawartości wody poniżej 8% wag, dalej osad poddaje się obróbce termicznej w piecu elektrycznym lub gazowym w temperaturze w zakresie 500–1200°C przez okres 6–12 godzin a uzyskany spiek rozdrabnia się na proszek o wielkości ziarna 20 μm za pomocą młyna kulowego i opcjonalnie suszy do poziomu wilgotności 5%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną w piecu gazowym prowadzi się w atmosferze redukcyjnej.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w trakcie wypalania w piecu gazowym osad podaje się przetrzymaniu izotermicznemu poprzez utrzymywanie maksymalnej temperatury pieca wypalania przez 1 godzinę.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ziarna proszku po rozdrobieniu wielkości powyżej 22 μm stanowią nie więcej niż 10% wag., natomiast ziarna o średnicy poniżej 5 μm stanowią co najmniej 50% wag.
5. Zastosowanie pigmentu wytworzonego sposobem jak opisano w zastrz. 1–4 do barwienia wyrobów ceramiki budowlanej lub jako dodatek barwiący do masy, z której formuje się wyroby budowlane lub jako dodatek barwiący do betonu.

Rysunki

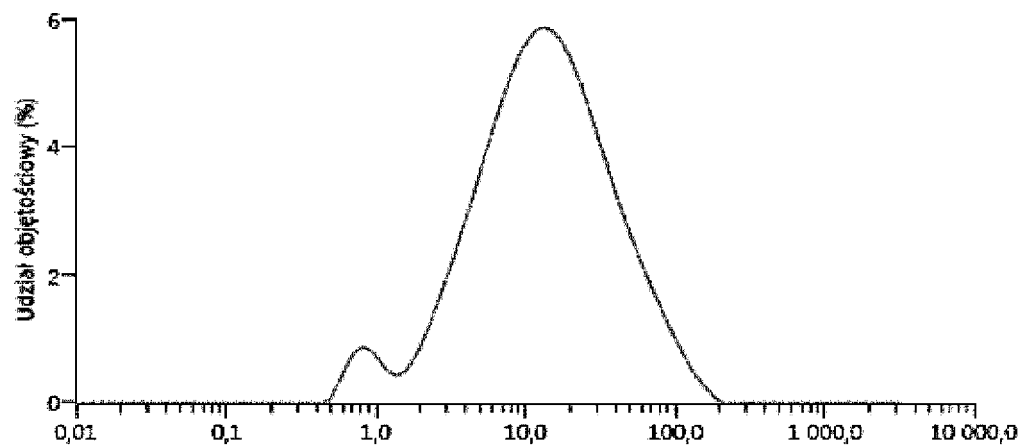


Fig. 1

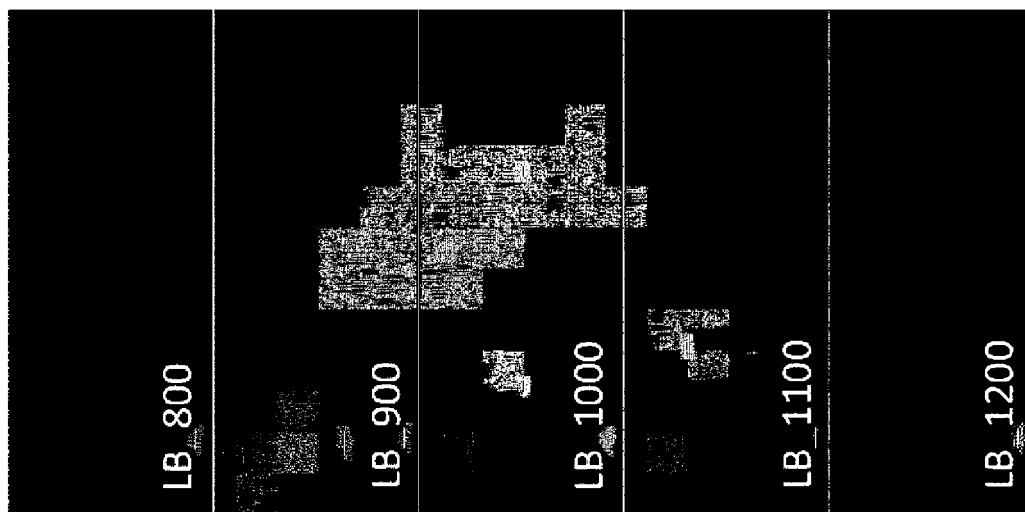


Fig. 2