

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239640**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417880**

(22) Data zgłoszenia: **07.07.2016**

(51) Int.Cl.

**C04B 33/04 (2006.01)**

**C04B 33/13 (2006.01)**

**C04B 33/132 (2006.01)**

(54) **Mieszanka ceramiczna do produkcji wyrobów klinkierowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**15.01.2018 BUP 02/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**20.12.2021 WUP 38/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWELINA KŁOSEK-WAWRZYN, Kraków, PL  
PAWEŁ MURZYN, Kraków, PL  
JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Robert Klisowski**

**PL 239640 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka ceramiczna do produkcji wyrobów klinkierowych, przeznaczona do wypalania w zakresie temperatur od 1050°C do 1150°C, mająca zastosowanie do produkcji wyrobów klinkierowych, takich jak ceramiczna cegła klinkierowa, płytki klinkierowe itp.

W technologii ceramicznych materiałów budowlanych wypalanych, stosuje się masy ceramiczne zawierające składniki podstawowe (powyżej 50%) jak surowce ilaste o różnym pochodzeniu i wieku geologicznym (iły, gliny, iłołupki i lessy) oraz dodatki technologiczne (do 50%).

Opisano w literaturze sposoby produkcji wyrobów klinkierowych z surowców naturalnych, które ze względu na swoje właściwości ceramiczne pozwalają na uzyskanie tych tworzyw bez modyfikacji masy ceramicznej różnymi dodatkami, poprzez wypalanie półfabrykatów w wysokich temperaturach – powyżej 1100°C. Surowce takie powinny charakteryzować się odpowiednio wysokimi temperaturami spiekania i szerokim interwałem pomiędzy temperaturą spiekania i mięknięcia, pozwalającymi na uzyskanie tworzyw o niskiej nasiąkliwości i dużej wytrzymałości mechanicznej, między innymi poprzez pojawienie się w trakcie spiekania fazy ciekłej i podwyższających wytrzymałość mechaniczną faz krystalicznych. [E. Brylska, P. Murzyn, J. Stolecki, *Ceramiczne materiały budowlane. Metody badań surowców i wyrobów*. Kraków: Wydawnictwa AGH, 2014; M. Kordek, D. Kleinrok, *Technologia ceramiki*, cz. 1, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1977].

Dotychczas znane jest stosowanie surowców wapiennych do produkcji wyrobów ceramicznych wypalanych, typu płytki ceramiczne, kafle wapienne, fajans i kamionka. W przypadku tego typu wyrobów różnicę stanowi surowiec podstawowy, jakim są ogniotrwałe biało-wypalające się (nie zawierające związków żelaza) gliny kaolinowe.

Znane są również sposoby wytwarzania tworzyw klinkierowych budowlanych z mas zawierających surowce odpadowe takie jak popioły lotne i/lub łupki przywęglowe.

Z polskiego opisu patentowego PL 212051 B1 znana jest mieszanka ceramiczna na wyroby klinkierowe i kamionkowe, która składa się z 10%–90% wagowych popiołów lotnych z suchego spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych, przy czym popioły pochodzą z II i/lub III strefy odpylania spalin lub pochodzą z separacji frakcji ziarnowych zawierających co najmniej 50% ziaren mniejszych od 30 µm oraz 90%–10% wagowych surowca ilastego – gliny lub iłu.

Inny polski opis patentowy PL 209789 B1 ujawnia sposób wytwarzania masy do produkcji budowlanej cegły klinkierowej polegający na tym, że surowy łupek karboński miele się do uziarnienia poniżej 3 mm, po czym poddaje się procesowi prażenia w temperaturze nie przekraczającej 600°C przez okres nie przekraczający 5 godzin, a następnie do tak przygotowanego łupku w ilości 50%–97% wagowych dodaje się plastyfikatory w postaci glin o właściwościach termicznych zbliżonych do właściwości łupka prażonego w ilości 3%–50% wagowych.

W publikacji I. Štubňa z zesp. pt.: “Elastic properties of waste calcite–clay ceramics during firing”, (Journal of the Ceramic Society of Japan 120 [9] 351–354, 2012), opisana jest mieszanka ceramiczna, zawierająca 60% wag. gliny B1, 10% wag. zmielonego kalcytu i 30% wag. gliny B1 wypalanej w temp. 1000°C. Gлина B1 składa się z kaolinitu (65% wag.), illitu (25% wag.), muskowitu (3% wag.), kwarcu (5% wag.) i wypełniacza (2% wag.). Zastosowany kalcyt stanowił odpad z płukania kruszyw wapiennych, mielony przez 24 godziny do uzyskania równoważnej, sferycznej średnicy  $d(0.5)$  wynoszącej 17,4 µm.

W publikacji E. Kłosek-Wawrzyn i in. pt.: “Sintering Behavior of Kaolin with Calcite”, [Procedia Engineering 57 (2013) 572–582], opisana została masa ceramiczna, składająca się z niskoplastycznego surowca ilastego, wysokotemperaturowego z  $Al_2O_3$  (tlenkiem glinu III), który stanowi kaolin “Surmin”, charakteryzujący się modulem krzemianowym równym 3,63, zmielony do frakcji poniżej 0,12 mm oraz komercyjnego odczynnikowego węglanu wapnia w ilości do 15% masowych, o uziarnieniu poniżej 0,12 mm, którego 85% ziaren ma średnicę w przedziale 30 µm÷80 µm.

Celem wynalazku jest modyfikacja mikrostruktury tworzywa w celu poprawy jego właściwości użytkowych, takich jak: wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność, w stosunku do tworzyw uzyskanych z mas bez tego dodatku.

Istota mieszanki ceramicznej do produkcji wyrobów klinkierowych, zawierającej nie mniej niż 85% masowych, plastycznych surowców ilastych, wysokotemperaturowych z tlenkiem glinu (III) oraz nie mniej niż 5% masowych dodatku węglanowego, który stanowi pylasty węglan wapnia o uziarnieniu od 15 µm do 50 µm, polega na tym, że surowce ilaste, stanowią iły plastyczne o module krzemianowym, zawierającym się w granicach od 1,96 do 2,67, a ponadto mieszanka posiada wilgotność w granicach od 18% do 19%.

Zastosowanie drobnoziarnistego węgla wapnia wpływa na zmianę kinetyki reakcji zachodzących podczas wypalania, tj. wzrost szybkości rozkładu węglanów na porowate aglomeraty krystalitów tlenku wapnia oraz zwiększenie stopnia reakcji tlenku ze składnikami czerepu ceramicznego m.in. poprzez wzrost rozwinięcia powierzchni wewnętrznej i liczby kontaktów ziarnowych. Pory otwarte powstałe podczas dekarbonatyzacji drobnoziarnistego węgla wapnia mogą przekształcać się w pory zamknięte w wyniku oddziaływania fazy ciekłej z otaczającą ją matrycą glinokrzemianową i w ten sposób wpływać na wzrost jego wytrzymałości i mrozoodporności.

Pylaste frakcje węgla wapnia (tj. o uziarnieniu poniżej 50  $\mu\text{m}$ ) rozmieszczone równomiernie w glinie, podczas ogrzewania tworzą niskotopliwe mieszanki, a powstały stop intensyfikuje proces spiekania, prowadząc do powstania silnie spieczonego tworzywa, w wyniku zwiększenia szybkości reakcji pomiędzy składnikami (m.in. poprzez aktywację dodatkowych mechanizmów dyfuzyjnego transportu masy). W zależności od składu chemicznego surowców podstawowych oraz temperatury wypalania, zachodzące złożone przemiany fizykochemiczne mogą prowadzić podczas wypalania do powstania w tworzywach nowych składników fazowych takich jak: gelenit  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , anortyt  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , wollastonit  $\text{CaSiO}_3$ , diopsyd  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , a w wyższych temperaturach mullitu wtórnego, przy czym obecność tego ostatniego w tworzywie ceramicznym wpływa na polepszenie jego właściwości użytkowych.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

#### Przykład 1

Mieszanka ceramiczna zawiera 95% ilitu o module krzemianowym  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{topniki})$  równym 1,96 oraz 5% węgla wapnia o uziarnieniu 15÷50  $\mu\text{m}$ . Po wymieszaniu z 19% wody do konsystencji roboczej powstaje masa, którą suszy się w 105°C oraz wypala w 1050°C. Właściwości tworzyw z masy ceramicznej zawierającej 5% węgla wapnia i bez jego dodatku, wypalonych w 1050°C zostały zestawione poniżej, w tabeli 1.

Tabela 1

Masa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność [ilość cykli]
Masa z dodatkiem 5% węgla wapnia	70	70
Masa bez dodatku węgla wapnia	68	30

#### Przykład 2

Mieszanka ceramiczna zawiera 95% ilitu o module krzemianowym  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{topniki})$  równym 1,96 oraz 5% węgla wapnia o uziarnieniu 15÷50  $\mu\text{m}$ . Po wymieszaniu z 19% wody do konsystencji roboczej, powstaje masa, którą suszy się w 105°C oraz wypala w 1150°C. Właściwości tworzyw z masy ceramicznej z dodatkiem 5% węgla wapnia i bez jego dodatku, wypalonych w 1150°C zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Masa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność [ilość cykli]
Masa z dodatkiem 5% węgla wapnia	178	150
Masa bez dodatku węgla wapnia	129	50

#### Przykład 3

Mieszanka ceramiczna zawiera 95% ilitu o module krzemianowym  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{topniki})$  równym 2,67 oraz 5% węgla wapnia o uziarnieniu 15÷50  $\mu\text{m}$ . Po wymieszaniu z 19% wody do konsystencji roboczej powstaje masa, którą suszy się w 105°C oraz wypala w 1050°C. Właściwości uzyskanych w ten sposób tworzyw z masy ceramicznej z dodatkiem 5% węgla wapnia i bez jego dodatku, wypalonych w 1050°C zestawiono poniżej w tabeli 3.

Tabela 3

Masa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność [ilość cykli]
Masa z dodatkiem 5% węgla wapnia	43	150
Masa bez dodatku węgla wapnia	37	25

**Przykład 4**

Mieszanka ceramiczna zawiera 85% ilitu o module krzemianowym  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{topniki})$  równym 2,67 oraz 15% węgla wapnia o uziarnieniu  $15\div 50 \mu\text{m}$ . Po wymieszaniu z 18% wody do konsystencji roboczej powstaje masa, którą suszy się w  $105^\circ\text{C}$  oraz wypala w  $1050^\circ\text{C}$ . W poniższej tabeli 4, zestawiono porównanie właściwości tworzyw z masy ceramicznej zawierającej 15% węgla wapnia i bez jego dodatku, wypalonych w  $1050^\circ\text{C}$ .

Tabela 4

Masa	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Mrozoodporność [ilość cykli]
Masa z dodatkiem 5% węgla wapnia	37	150
Masa bez dodatku węgla wapnia	37	25

Masa surowcowa po wypaleniu w temperaturach  $1050\div 1150^\circ\text{C}$  charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami użytkowymi niż masa bez dodatku drobnoziarnistego węgla wapnia, ponadto posiada większą wytrzymałość (nawet o 47%) i większą mrozoodporność (nawet 5-krotnie) w stosunku do mas bez dodatku drobnoziarnistego węgla wapnia.

Występujące w masie ceramicznej ziarna węglanowe o uziarnieniu  $>0,5 \text{ mm}$  są domieszką szkodliwą. Ziarna tej wielkości w wyniku dysocjacji termicznej węgla w procesie wypalania przekształcają się w porowate ziarna tlenku, które w gotowym wyrobie mogą ulegać hydratacji zwiększając swoją objętość i powodując korozję tworzywa ceramicznego. Metodą zapobiegania tej korozji jest m.in. rozdrobnienie tych dodatków do uziarnienia  $<0,5 \text{ mm}$ . Co więcej, stosowanie do masy ceramicznej dodatków mineralnych o grubszym uziarnieniu utrudnia zachodzenie procesów fizykochemicznych pomiędzy składnikami masy (przesuwając je w stronę wyższych temperatur) oraz może prowadzić do powstawania naprężeń wewnętrznych, w wyniku różnicy właściwości dylatometrycznych pomiędzy grubymi ziarnami dodatku i drobnoziarnistą substancją ilastą.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że węglany wapnia można stosować jako dodatek do surowców ilastych używanych do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej. Takimi dodatkami mogą być odpady wapienne powstające podczas produkcji kruszyw wapiennych, cięcia, szlifowania, polerowania kamienia wapiennego itp., przyczyniając się w ten sposób do zagospodarowania tych odpadów oraz innych surowców mineralnych zawierających ten składnik.

Tworzywa uzyskane z dodatkiem drobnoziarnistego węgla wapnia charakteryzują się korzystnymi cechami użytkowymi.

**Zastrzeżenie patentowe**

1. Mieszanka ceramiczna do produkcji wyrobów klinkierowych, zawierająca nie mniej niż 85% masowych, plastycznych surowców ilastych, wysokotemperaturowych z tlenkiem glinu (III) oraz nie mniej niż 5% masowych dodatku węglanowego, który stanowi pylasty węgiel wapnia o uziarnieniu od  $15 \mu\text{m}$  do  $50 \mu\text{m}$ , **znamienna tym**, że surowce ilaste stanowią ility plastyczne o module krzemianowym, zawierającym się w granicach od 1,96 do 2,67, a ponadto mieszanka posiada wilgotność w granicach od 18% do 19% masowych.