



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.XI.1964 (P 106 214)

Pierwszeństwo: 02.III.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 16.V.1966

Kl. 32 b, 11/00

MKP C 03 c 11/00

UKD 666.189.3

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: inż. dypl. Ernst Otto Schulz

Właściciel patentu: VEB Schaumglaswerk Taubenbach, Schmiedefeld
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania szkła piankowego o powtarzalnej zdolności pianotwórczej

1

Do wytwarzania szkła piankowego wykorzystuje się przeważnie tę własność szkieł siarczanowych lub zawierających SO_3 , że w stanie drobno zmielonym i w obecności od 0,1 do 0,3% sadzy aktywnej albo 0,5 do 1,5% innych nośników węgla na przykład koksu, antracytu itd., przy odpowiednim ogrzaniu do temperatury pomiędzy 700°C i 900°C wytwarzają piankę szklaną o wielościenniej budowie komórek, która przy ochłodzeniu krzepnie w postaci szkła piankowego o zamkniętych porach i o ciężarze objętościowym od 0,14 do 0,2 g na cm^3 . Gazy, które powodują powstawanie pęcherzyków w masie szkła, wytwarzają się według dotychczasowych poglądów w zasadzie przez procesy odfekalniania i utleniania pomiędzy SO_3 i C. Stwierdzono, że jeszcze trzeci czynnik reakcji korzystnie wpływa dodatkowo na zdolność pianotwórczą i szybkość powstawania piany, a mianowicie woda przywierająca do powierzchni szkła lub z nią związana.

Podczas obrabiania szkła piankowego otrzymanego w postaci surowych bloków lub płyt o niedokładnych wymiarach powstaje na ogół do 30% i więcej odpadów i złomu. Ponowne wykorzystanie tych odpadów przy następnym wytwarzaniu szkła piankowego nastręcza poważne i częściowo istotne trudności. Wprawdzie jest na ogół możliwe ponowne przetopienie odpadów szkła piankowego, zawierającego jeszcze węgiel po rozdrobnieniu i dodaniu środków utleniających na przykład siarczanów lub azotanów dla spalenia resztek węgla oraz zmie-

2

szania ze składnikami szkła surowego. Praktycznie jednak dodatek odpadów zakłóca proces topienia wskutek obfitego pienienia się w temperaturze topienia, co jest przyczyną obniżenia się wydajności pieca, a w dodatku nie jest pewne zachowanie stałej wartości SO_3 w szkłe surowym.

Poza tym w zasadzie nie jest możliwe ponowne wprowadzenie takich odpadów w procesie mielenia szkła surowego i dodatków bez szkody dla wydajności w czasie i pogorszenia znanych własności szkła piankowego. Udowodniono, że po spienieniu pozostałych sproszkowanych składników mlewa ze szkła, zawierającego SO_3 i węgiel, na szkło piankowe zwykłej jakości na przykład od 0,14 do 0,20 g/ cm^3 ciężaru objętościowego, w substancji szkła piankowego pozostają tylko resztki SO_3 i C, natomiast woda praktycznie jest już zużyta.

Grubo zmielona substancja szkła piankowego nie ma już żadnej godnej uwagi własności pianotwórczej. Gdy jednak jest zmielona na tyle że uzyskuje powierzchnię taką jak pierwotne pianotwórcze mlewo, np. 700 cm^2/g , to odzyskuje ponownie zdolność spieniania, która jednak równocześnie nie wystarcza do ponownego spienienia do normalnego ciężaru objętościowego. Stwierdzono, że jest potrzebne reaktywowanie substancji szkła piankowego lub składników przez ponowne zwielokrotnienie powierzchni przy jednoczesnym pochłanianiu wody na przykład z wilgoci powietrza. Wyjaśniono to przykładowo na fig. 1. Na wykresie rozszerzania

się piany uwidoczniło powstawanie objętości piany na przykład w jednostkach cm^3/g substancji i minut czasu spieniania: dla 1) mlewa ze szkła surowego i sadzy aktywnej (linia a) oraz 2) mlewa z 63% (z 1) świeżych składników i około 37% odpadów szkła piankowego (z 1) (linią b).

Z powyższego widać, że wprowadzanie odpadów szkła piankowego w procesie mielenia jest całkowicie bezcelowe, gdyż nie przyczyniają się wcale lub tylko niedostatecznie przyczyniają się do wytwarzania objętości piany. Odpady grają więc raczej rolę balastu i przeszkadzają uzyskaniu przepisowego ciężaru objętościowego. Na fig. 1 linia b pokazuje wyraźnie, że natychmiast po osiągnięciu maksimum następuje rozpad piany.

Wynalazek usuwa wymienione zasadnicze trudności i umożliwia ponowne wprowadzanie odpadów szkła piankowego do procesu mielenia i wytwarzania szkła piankowego. Odpady których substancja po uzyskaniu przez zmielenie właściwej powierzchni mlewa, takiej jaką ma zmielony pierwotnie proszek ze szkła surowego i węgla, po ponownym wchłonięciu wody posiadają taką samą zdolność pianotwórczą. Otrzymany z odpadów proszek w tych samych warunkach ogrzewania i z takim samym uzyskiem czasowym może być spieniony ponownie na szkło piankowe o pierwotnym ciężarze objętościowym.

Wynalazek opiera się na obserwacjach następujących.

Badając, w jaki sposób wraz ze wzrostem stężenia SO_3 zmienia się wydajność piany, stwierdzono, że według linii c na fig. 2 maksymalnie osiągalna objętość piany najpierw szybko wzrasta wraz ze wzrostem stężenia SO_3 , a następnie przy stężeniu SO_3 , na przykład ponad 0,7%, zmienia się już bardzo mało.

Linia d na fig. 3 wskazuje uzyskane w tych samych warunkach skrócenie czasu osiągnięcia maksimum objętości w zależności od stężenia SO_3 .

Również w tym przypadku uzyskuje się znaczne skrócenie czasu spieniania ze wzrostem stężenia SO_3 , jak również widoczne jest zbliżanie się do stałej wartości, na przykład około 4 min.

Wiadomo, że przy spienianiu mlewa na szkło piankowe o zwykłym handlowym ciężarze objętościowym od 0,14 do 0,20 g cm^{-3} na przykład zużywa się 0,22% SO_3 , tak iż otrzymane szkło piankowe zawiera stężenie mniejsze o tę wartość, aniżeli sproszkowane pianotwórcze mlewo zawierające węgiel. Gdyby zastosowano na przykład szkło o stężeniu 0,45% SO_3 to można byłoby otrzymać z niego szkło piankowe o pozostałości SO_3 0,23%, które po ponownym spienieniu w drugiej kolejności może dostarczyć szkła piankowego nie wykazującego praktycznie wcale zawartości SO_3 .

W tym przypadku przy ponownym spienieniu szkła piankowego według fig. 2, linia c, następuje znaczny spadek wydajności piany i poważne opóźnienie procesu wytwarzania.

Zasada pomysłu według wynalazku, oparta na powyższych obserwacjach, polega na zastosowaniu tak dużego stężenia SO_3 w szkłe surowym (np. 0,8%), żeby szkło piankowe, uzyskane najpierw z tego szkła zawierało jeszcze pozostałość stężenia,

wykazaną na prawie poziomej gałęzi krzywej linii c na fig. 2. Pomimo straty na przykład 0,22% SO_3 pozostaje jeszcze niezmienniona zdolność pianotwórcza. To samo można powiedzieć o zależności czasowej według linii d na fig. 3. Gdy więc stosuje się szkło surowe, którego stężenie wyjściowe SO_3 jest większe co najmniej o wartość SO_3 , zużywanego w jednym procesie spienienia dla wytworzenia objętości i na straty, aniżeli wymienione stężenie graniczne SO_3 , wówczas z substancji pierwotnego szkła piankowego można sposobem według wynalazku wytwarzać szkło piankowe bez znaczącego zwiększenia zdolności pianotwórczej i bez znaczącego opóźnienia prędkości powstawania piany. Charakterystyczne stężenie graniczne dla zastosowanego pianotwórczego mlewa ze szkła świeżego i nośnika węgla można ustalić w próbach spieniania przez zmianę zawartości SO_3 surowego szkła w warunkach powtarzalnych i z reguły wynosi powyżej 0,6% SO_3 , przy czym ilości SO_3 przetworzone przy spienianiu mogą być wyznaczone w znany sposób analitycznie.

Spienione mlewa ze szkła zawierającego SO_3 i nośników węgla już podczas ogrzewania do temperatury rozmiękczenia lub temperatury spiekania i poniżej tracą częściowo wodę, SO_3 i C. Część wody przylegająca do szkła surowego lub wody związanej traci się w atmosferze zewnętrznej lub w atmosferze pieca. Przy zbliżaniu do wymienionych temperatur, na przykład przy 500 — 600° C, zachodzą odpowiednie reakcje między wodą SO_3 i C, powodując wytwarzanie się gazów uchodzących z masy. Straty stężenia składników reakcji powodują obniżenie potencjalnej zdolności pianotwórczej materiału i prędkości reakcji. Dla polepszenia wydajności szkła piankowego w czasie i zachowania stężenia SO_3 wystarczającego niezbędnemu do drugiego spieniania, należy utrzymać wszelkie straty materiałów uczestniczących w wytwarzaniu gazów spieniających na jak najniższym poziomie.

Według wynalazku sproszkowane masy pianotwórcze umieszczone w formie lub rozpostarte na płaszczyźnie warstwą o możliwie równomiernej grubości, poddaje się tak intensywnemu ogrzewaniu, że pokrywają się one ze wszystkich stron zamkniętą gazoszczelną powłoką szklawa, cienką w porównaniu z grubością ułożonej warstwy. Staje się to tak szybko, że aż do osiągnięcia tego stanu w przeważnej części masy sproszkowanej, pokrytej gazoszczelnie, panują jeszcze tak niskie temperatury, że uchodzenie wody związanej ze szkłem lub gazów reakcji nie występuje wcale lub też tylko nieznacznie, tak iż składniki reakcji przy ogrzewaniach odbywających się w znany sposób w późniejszym ogrzewaniu całej masy do 700 — 900° C wykazują praktycznie niezmińszone stężenia.

Fig. 4 przedstawia przykład rozkładu temperatur wewnątrz masy z chwilą uzyskania stanu gazoszczelnej powłoki szklawa (linia e). Istotnym jest zastosowanie stwierdzenia według wynalazku, że w przeciwieństwie do znanych metod prowadzenia temperatury przy wytwarzaniu szkła piankowego, ogrzewanie proszku nie odbywa się równomiernie lub jak zwykle aż do spiekania i spieniania, lecz

przestrzega się, żeby formy i materiał pianotwórczy aż do wytworzenia gazoszczelnego szkliwa, a więc zaraz od początku ogrzewania, były podane możliwie skrajnie intensywnemu działaniu. Od tego stanu ogrzewania, temperaturę należy tak regulować, żeby masa była ogrzewana dalej możliwie równomiernie w całym przekroju.

Według wynalazku dla powtórnego spienienia substancji szkła piankowego poddaje się je zmieleniu aż do uzyskania właściwej powierzchni np. 5000 — 8000 cm²/g, jak to jest wymagane również w przypadku sproszkowanego mlewa wyjściowego ze szkła świeżego i węgla. Powierzchnia ta jest szczególnie potrzebna w tym celu, by materiał pianotwórczy posiadał wymagane stężenie powierzchniowe wody bądź przez wchłonięcie wilgoci z powietrza, bądź przez wprowadzenie wody lub pary wodnej w procesie mielenia. Gdy szkło piankowe zostanie zmielone do rozdrobnienia o niewystarczającej powierzchni na przykład tylko 2000 cm²/g, to praktycznie nie ma ono zdolności spieniania nawet gdy obydwa wymienione warunki są spełnione.

Według wynalazku wystarczająca ilość wody jako warunek wstępny dla uzyskania dostatecznie dużej wydajności objętościowej szkła piankowego przy stosunkowo dużej prędkości powstawania piany jest zapewniona wtedy, gdy składniki szkła pianotwórczej mieszaniny mają stężenie powierzchniowe wody od 1,4 do 4,10⁻⁶ g/cm², która powinna być związana z powierzchnią, a więc np. 0,7 — 3,2% wody i więcej w stosunku do masy stałej. Takie nasycenie wodą wytwarza się najlepiej w ten sposób, że skład szkła dobiera się tak, żeby według metody grysowej szkło mogło wydać więcej niż 1 miligram/g tlenku metalu alkalicznego. Aby uniknąć zakłóceń procesu spiekania i spieniania wskutek odszklenia zawartość tlenków metali ziem alkalicznych w szkłe powinna być niższa niż 7%.

Sposób według wynalazku jest objaśniony poniżej na przykładzie uwidocznionym na fig. 5.

Według znanych przepisów z surowców zawierających siarczany wytapia się szkło surowe o stałej zawartości SO₃ na przykład 0,8% wagowo i o składzie na przykład SiO₂ = 74,5%, R₂O = 19%, RO = 6,5%, rozdrabnia się je i następnie miele, w obecności sadzy aktywnej od 0,15% do 0,30% zawartej w gazie ziemnym, miejskim lub metanie, która powstaje w wyniku niepełnego spalania zawartych par węglowodorów aromatycznych w młynach kulowych lub rurowych, możliwie bezzelazowo, do powierzchni właściwej np. 6000 cm²/g.

Można również stosować wszelkie inne rodzaje odpowiednich nośników węgla. Woda potrzebna do reakcji w podanym przykładzie składu szkła jest pobierana przez mlewo z wilgoci powietrza, może być jednak również dodawana podczas procesu mielenia w stanie płynnym lub parowym. Takie pianotwórcze mlewo w ilości na przykład 5 kg usypuje się na warstwę o grubości 25 — 40 mm w płaskiej formie stalowej z pokrywą lub bez pokrywy i wprowadza się do komory paleniskowej pieca komorowego lub tunelowego o atmosferze możliwie beztlenowej. Doprowadzanie ciepła przeprowadza się tak intensywnie, że forma uzyskuje

równomiernie, na przykład po 5 — 20 minutach temperaturę średniego żaru czerwonego co najmniej jednak 700°C, czyli aż do chwili wytworzenia się wszechstronnie zamkniętej gazoszczelnej powłoki szkliwa, kiedy zamknięta masa główna w rdzeniu nie jest jeszcze gorętsza niż 400°C.

Następnie formę i wsad ogrzewa się w dalszym ciągu tak, iż w znany sposób w przeciągu 10 — 30 minut, na przykład w ciągu 20 minut uzyskuje temperaturę szczytową na przykład 850°C, w której odbywa się w znany sposób spienienie szkła piankowego. Podczas procesu wytwarzania odpady z tak otrzymanego szkła piankowego miesza się w dowolnej ilości ze świeżym szkłem i nośnikami węgla i miele się do pierwotnej powierzchni w taki sam sposób jak sproszkowany materiał wyjściowy, ponownie nasycą się wodą i następnie w podobny sposób i w przybliżeniu w tym samym czasie poddaje się obróbce cieplnej i przetwarza na szkło piankowe.

Omówiony przykład jest zilustrowany na fig. 5. Linia f oznacza proces spieniania sproszkowanego materiału wyjściowego, złożonego ze szkła surowego zawierającego SO₃ i z sadzy aktywnej, linia g — proces spieniania mlewa zawierającego 2/3 sproszkowanego materiału wyjściowego, stanowiącego szkło piankowe wytworzone przez spienianie. Jak widać na wykresie proces spieniania w tym drugim przypadku nie tylko osiąga wartości jak dla proszku pianotwórczego lecz nawet je przewyższa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania szkła piankowego o powtarzalnej zdolności pianotwórczej, **znamienny tym**, że szkło o wysokiej zawartości SO₃, na przykład 0,5 do 1,2%, miele się w obecności 0,15 — 0,30% sadzy aktywnej lub odpowiedniej ilości innego nośnika C, aż do uzyskania powierzchni właściwej 5000 cm²/g i więcej, i nawadnia się przez oddziaływanie wody lub pary wodnej podczas procesu mielenia albo przez wchłonięcie z wilgotnego powietrza przy stężeniu powierzchniowym od 1,4 do 4,10⁻⁶ g/cm² i więcej wody związanej na powierzchni np. 0,7 — 3,2% i więcej w odniesieniu do masy szklanej, a następnie tak otrzymaną sproszkowaną masę pianotwórczą poddaje się na swobodnej powierzchni zewnętrznej ogrzewaniu tak szybko do temperatur wyższych o około 200°C od temperatury transformacji szkła, że na tych powierzchniach tworzy się ze wszystkich stron zamknięta gazoszczelna powłoka szkliwa, cienka w porównaniu z grubością usypanej warstwy, natomiast temperatura w przeważnej części zamkniętej masy rdzeniowej utrzymuje się niska aż do chwili uwolnienia pary wodnej i gazów reakcyjnych, tzn. że wymagane do wytwarzania piany składniki reakcji — woda, SO₃ i C — zachowują praktycznie aż do tej chwili stężenie wyjściowe, po czym całą masę przez ogrzewanie do 800 — 900°C przetwarza się w znany sposób na szkło piankowe o ciężarze objętościowym 0,17 g/cm³ i mniej, przy czym w jego substancji SO₃ i C są obecne w takim resztkowym stężeniu, że substancja szkła piankowego

może być w podobny sposób jak materiał wyjściowy zmielona, nasycona wodą, i w razie potrzeby po uzupełnieniu zużytej ilości węgla do pierwotnej wartości i przez ogrzanie w tych samych warunkach jeszcze raz spieniona na szkło piankowe o tym samym ciężarze objętościowym i o tej samej praktycznie wydajności wytwarzania się w czasie.

2. Sposób wytwarzania szkła piankowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla wzmożenia

wysokiej i zwiększającej wydajność czasową w produkcji szkła piankowego zawartości wody pochłanianej przez rozproszone szkło w pianotwórczym materiale proszkowym i jednocześnie dla ułatwienia powstawania gazoszczelnej warstewki szkliwa stosuje się szkło wyjściowe, które według metody grysowej wydaje więcej niż 1 miligram $\text{Na}_2\text{O/g}$, ale dla uniknięcia odszklenia podczas obróbki cieplnej przy wytwarzaniu szkła piankowego nie zawiera więcej niż 7% tlenków metali ziem alkalicznych.

Fig. 1

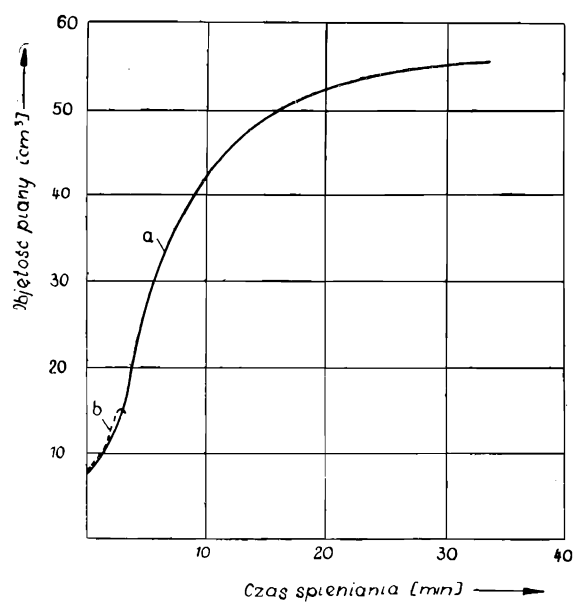


Fig. 2

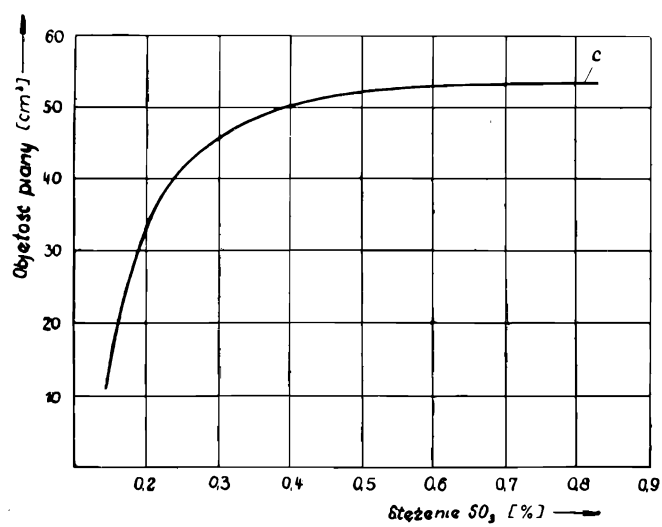


Fig. 3

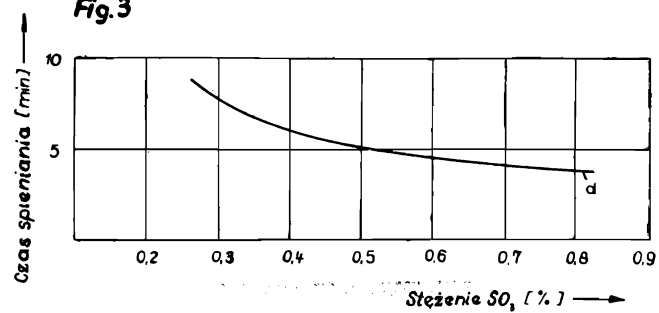


Fig. 4

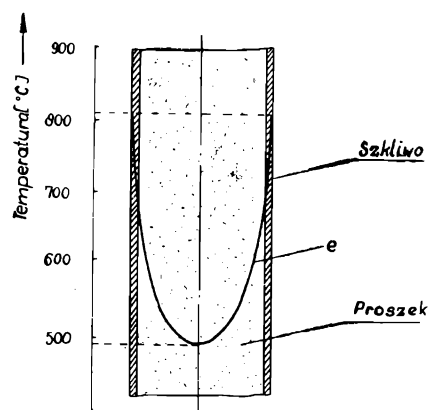
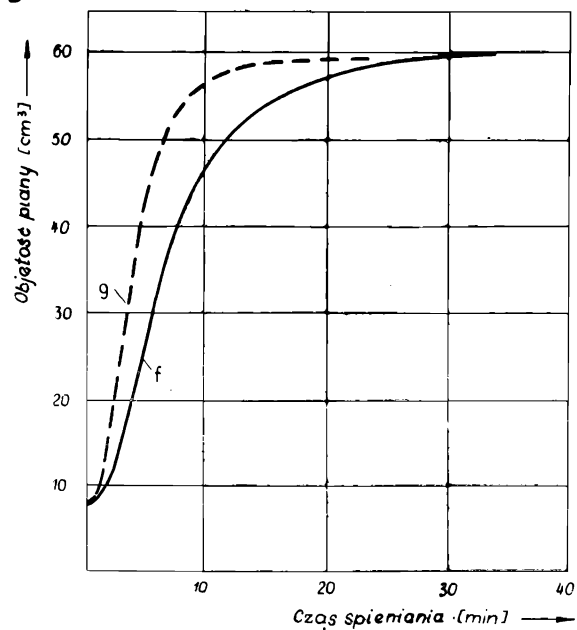


Fig. 5



BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej (Warszawa)