

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237560**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413544**

(22) Data zgłoszenia: **12.08.2015**

(51) Int.Cl.

C04B 18/14 (2006.01)

C04B 28/26 (2006.01)

(54) **Sztuczny piaskowiec uzyskany w wyniku scalania odpadów hutniczych
zwłaszcza odpadów po procesach stalowniczych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.05.2021 WUP 09/21

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET WROCŁAWSKI, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ VOGT, Wrocław, PL

STANISŁAW STRZELECKI, Wrocław, PL

ADAM ADAMCZYK, Kraków, PL

SŁAWOMIR SZAFERT, Wrocław, PL

PL 237560 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sztuczny piaskowiec uzyskany w wyniku scalania odpadów hutniczych zwłaszcza odpadów po procesach stalowniczych.

Znane są materiały budowlane ceramiczne na bazie glin i iłów. Czerwone cegły nośne jak i wiele innych ceramicznych elementów budowlanych opartych o gliny i iły uzyskuje się od wieków w sposób tradycyjny, czyli poprzez wypalanie specjalnych mieszanek surowców mineralnych. Dla cegieł nośnych mieszanka ma następujący skład: piasek w ilości 50 do 60% (wagowo); glina ilasta, morenowa, wstęgowa, łupkowa, mułowa lub lessowa (głównie różnorodne glinokrzemiany) w ilości 20 do 30%; pył mineralny (kwarcyt, skałki, mika) w ilości 2 do 5%; niekiedy Fe_2O_3 w ilości 5 do 7%; niekiedy magnez w ilości $< 1\%$. Proces technologiczny przebiega następująco: mieszanie składników mineralnych oraz wody (zgniatarka), suszenie, wprowadzanie do form ze sprasowaniem, wypalanie w piecach tunelowych ($900\text{--}1100^\circ\text{C}$), wychładzanie.

Znane są również materiały i wyroby budowlane na bazie cementu. Wyroby budowlane otrzymywane przy udziale cementu to bloczki betonowe, kostka brukowa, cegły betonowe, płyty chodnikowe, krawężniki, zbrojone stalą elementy konstrukcyjne nośne, zbrojone belki konstrukcyjne i wiele innych. Wyroby te otrzymuje się z cementu portlandzkiego, piasku oraz w miarę potrzeb z szeregu kompozytów jak np. CaCl_2 jako czynnika obniżającego punkt zamarzania betonu. Proces technologiczny przebiega jak następuje: mieszanie składników mineralnych oraz wody (mieszalnik-betoniarka), wlewanie półciekłej masy do form, proces „tężenia” betonu. Cegły betonowe są dość popularne w Europie i Ameryce Północnej oraz krajach o wysokim poziomie produkcji cementu np. Rosji.

Kompozycje na bazie krzemianów użyteczne do wiązania cząstek stałych, takich jak piasek są znane w tej dziedzinie techniki i szeregu procesach, w których środek wiążący na bazie krzemianów jest stosowany przy wytwarzaniu form przestrzennych.

Ze zgłoszenia patentowego US5059247 znana jest kompozycja piasku odlewniczego, który jest samoutwardzalny po okresie około 10–20 minut, składająca się z piasku formierskiego, środka wiążącego w postaci krzemianu sodu i poliwęglanu jako utwardzacza.

Ze zgłoszenia patentowego US2968572 znany jest proces stabilizacji gruntu, w którym piach kontaktuje się z wodnym roztworem krzemianu metalu alkalicznego, amidu, takiego jak dwumetyloformamid i solą metalu, taką jak glinian sodu, uzyskując w ten sposób nierozpuszczalny w wodzie żel.

W zgłoszeniu patentowym US4043830 ujawniono sposób konsolidacji gruntu niskiej jakości przez wstrzykiwanie środków utwardzających, zawierających, na przykład, mieszaninę wody i środka żelującego i szkło wodne oraz wodny roztwór zawierający środek żelujący, taki jak dioctan glikolu etylenowego.

W zgłoszeniu patentowym US4056937 ujawniono sposób konsolidacji gruntu, w którym utwardzacz, zawierający wodny roztwór szkła wodnego i kwaśnego reagenta, takiego jak kwas fosforowy, wstrzykuje się do gleby.

Zgłoszenie patentowe US4983218 ujawnia kompozycję i sposób utwardzania w postaci roztworu krzemianu metalu alkalicznego z wykorzystaniem mieszanek alkilenodioli, glikoli polioksyalkilenowych lub eterów hydroksyalkilowych.

Przedmiotem wynalazku jest sztuczny piaskowiec uzyskany w wyniku scalania różnego typu kruszyw odpadowych pochodzących z procesów hutniczych, metodą chemiczno-termiczną, przy zastosowaniu głównie mineralnych, krzemianowych lepiszczy powstających również z kruszywa odpadowego jako surowca do ich produkcji oraz odpadowych produktów zawierających siarkę pochodzącą z zakładów siarkowych jak i z licznych procesów odsiarczania lub/i tzw. siarkę polimeryzowaną.

Drobny materiał odpadowy z hutnictwa oraz odpad siarkowy zostają dokładnie wymieszane w stanie suchym. Następnie zostaje dodane lepiszcze krzemowe w postaci 40%-owego roztworu meta-krzemianu sodu wraz z utwardzaczem. Opcjonalnie istnieje możliwość dodania barwników mineralnych.

Po dokładnym wymieszaniu materiał zostaje utwardzony w wibroprasie. Wytworzone w ten sposób formatki zostają poddane procesowi dwustopniowego zestalania w suszarce mikrofalowej. Pierwszy etap zestalania odbywa się impulsowo i ma na celu odparowanie wody z masy kształtki oraz polimeryzację krzemianu. Efektem tych procesów jest pełne utwardzenie materiału. Drugi etap to dalsze podgrzewanie impulsowe materiału do temperatury $140\text{--}150^\circ\text{C}$ powodujące roztopienie się materiałów zawierających siarkę, która wypełnia pozostałe wolne przestrzenie. Ostatnim etapem jest wystudzenie kształtek, przy czym tempo studzenia nie ma znaczenia dla samego procesu technologicznego.

Istotą wynalazku jest sztuczny piaskowiec uzyskany w wyniku scalania odpadów hutniczych, charakteryzujący się tym, że powstał przy użyciu odpadu hutniczego w ilości 75% wagowych, szkła wodnego w ilości 10% wagowych, utwardzacza szkła wodnego w ilości 10% wagowych względem szkła

wodnego, polimeru siarkowego w ilości 8% wagowych, nanokrzemionki i/lub mikrokrzemionki w ilości 5% wagowych, przy czym sztuczny piaskowiec ma masę właściwą 1,65–1,85 kg/dm³, nasiąkliwość <6,4%, ścieralność 0,1–0,4 cm, mrozoodporność wynosi 44 cykle, ognioodporność <1150°C. Sztuczny piaskowiec dodatkowo zawiera pigment mineralny Fe₂O₃ w ilości 1% wagowych.

Produktem jest kompozytowy materiał budowlany w postaci sztucznego piaskowca o podwyższonych parametrach jakościowych, przewyższający znacznie klasyczne materiały ceramiczne, klasyczne materiały na bazie cementów portlandzkich, materiały scalane metodami chemicznymi przy udziale lepiszczy otrzymywanych w wyniku przetworzenia odpadu hutniczego w krzemiany metali alkalicznych jak i różnych typów siarkobetonów i nanobetonów.

Opracowane kompozytowe materiały pozwalają w znacznym stopniu na eliminację wad występujących we wszystkich w/w grupach. Mianowicie kompozyty te wielokrotnie przewyższają je odpornością na działanie środowiska wodnego, posiadają znacznie większą odporność na korozję chemiczną (w pełnym zakresie oddziaływania – sole, alkalia oraz kwasy), wykazują się pewną elastycznością, a tym samym mniejszą kruchością, przez co są mniej wrażliwe na drgania i vibracje, posiadają większą wytrzymałość mechaniczną zarówno na ściskanie jak i na ścieranie, ich ognioodporność jest porównywalna, a nawet wyższa niż niektórych wymienionych na wstępie materiałów, to samo dotyczy nasiąkliwości jak i ścieralności, a ponadto pozbawione są w znacznym stopniu termoplastyczności charakterystycznej dla siarkobetonów, których mięknięcie rozpoczyna się już od 120°C, przy czym kompozyty te są zdecydowanie tańsze od siarkobetonów.

Substancje wiążące, to krzemiany metali alkalicznych najkorzystniej sodu (metakrzemiany sodu) oraz aktywator procesu polikondensacji krzemianów; siarka pierwiastkowa lub/i tzw. siarka polimeryzowana, będąca produktem reakcji elementarnej siarki (cyklooktosiarki) z węglowodorami nienasyconymi, zazwyczaj z oligomerami pentadianu lub styrenem; nanokrzemionka i/lub mikrokrzemionka. Można dodawać również barwniki, głównie mineralne. W przypadku wyrobów otrzymywanych tą technologią podstawowym, w rozumieniu masy jest piasek. Z niego bowiem otrzymuje się krzemiany metali alkalicznych oraz nano lub mikrokrzemionkę.

Sposób według wynalazku można stosować we wszystkich obszarach szeroko rozumianego budownictwa, w których stosować można sztuczny piaskowiec o podwyższonej wytrzymałości nie tylko mechanicznej, ale i chemicznej oraz wybitnej odporności na procesy starzeniowe. Sposób wykorzystywać można do produkcji: cegieł piaskowcowych nośnych, cegieł piaskowcowych licowych (w tym wybarwianych), cegieł chemoodpornych, chemoodpornych kształtek budowlanych o niekonwencjonalnych formach jak i kształtek budowlanych o niekonwencjonalnych formach w tym piaskowcowych elementów dekoracyjnych typu 3D o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne i klimatyczne oraz elementów naprawczych w konserwacji zabytków, bloczków budowlanych, płytek ściennych licowych w tym płytek ściennych dekoracyjnych, kostki brukowej, płyt chodnikowych oraz krawężników o podwyższonych cechach odporności na ścieranie, płyt peronowych, płyt lotniskowych, płyt do tworzenia podłoża pod parkingi drogi dojazdowe, drogi wyjazdowe leśne, polne, itp., płyt do tworzenia podłoża pod infrastrukturę przemysłową w tym w szeroko rozumianym pojęciu infrastrukturę branży energetycznej, chemicznej, paliwowej, farmaceutycznej, metalurgicznej, maszynowej, elektronicznej, spożywczej itp., bloków fundamentowych nawet silnie narażonych na wody gruntowe, piaskowcowych płytek podłogowych, systemów odwadniających, dachówek, słupów ogrodzeniowych, elementów zabezpieczających obsuwanie się skarp oraz wiele, wiele innych.

Sposób wytwarzania sztucznego piaskowca według wynalazku pozwala na scalenie ziaren kruszywa syntetycznego (odpady po procesach stalowniczych o różnej granulacji), w celu wytworzenia stosowanych w budownictwie materiałów i wyrobów takich jak cegły, bloczki, płytki dekoracyjne itp. bez konieczności stosowania żywic polimerowych jako głównego lepiszcza. W prawie wszystkich przypadkach wszystkie składniki mieszaniny scalającej mają mineralne pochodzenie oparte głównie o piasek.

Sposób wytwarzania sztucznego piaskowca jest uniwersalną technologią, obejmuje bowiem, jak wyżej to pokazano, praktycznie wszystkie produkty wytwarzane zarówno przy udziale gliny i itów (ceramika budowlana) jak i cementu (wyroby betonowe) jako podstawowych surowców. Mówiąc inaczej, za pomocą tej samej technologii, czyli technologii stabilizacji odpadów hutniczych jest możliwe otrzymywanie, przy super niskim nakładzie energetycznym ($t < 50\text{--}60^\circ\text{C}$) bez stosowania polimerów jako głównego lepiszcza szeregu zamienników produktów stosowanych w budownictwie, które dotąd pozyskiwano stosując glinę, czyli cegłę pełną, cegłę klinkierową, maksy, dziurawkę, ceramikę dekoracyjną, ceglane płytki podłogowe, dachówkę itp. lub beton, czyli bloczki betonowe, kostkę brukową, cegły betonowe, płyty chodnikowe, krawężniki, nadproża i inne elementy konstrukcyjne oraz dekoracyjne np. płytki lub kształtki ozdobne z piaskowca itp..

Jest to technologia niezwykle nisko energetyczna w porównaniu do metody otrzymywania wyrobów bazujących na glinie, czyli do tradycyjnej metody otrzymywania cegieł klasycznych, klinkierowych oraz innej ceramiki budowlanej poprzez wstępne suszenie masy mineralnej i następnie jej wypalanie w temperaturach od 900–1100°C. Tu, dla przypomnienia, temperatura wstępnego suszenia to kilkadziesiąt stopni (<70°C), natomiast temperatura procesowania końcowego (topienie siarki) to 150°C. Co więcej podczas suszenia, przy zastosowaniu kwaśnych aktywatorów metakrzemianów sodu, wydzielą się ogromna ilość energii cieplnej, którą wykorzystuje się na etapie suszenia wstępnego wyrobów, a mikrofałę, czy ciepłe powietrze służą jedynie do podtrzymania procesów migracji wody w wyrobie i jej z niego usunięcia. Nakład energii jest więc porównywalny do uzyskiwania wyrobów z betonu metodą przyspieszonego „utwardzania” np. przy użyciu pary wodnej. W krajach tzw. „ciepłych” można wykorzystywać energię słoneczną.

Wszystkie wyroby mogą być łatwo koloryzowane głównie barwnikami mineralnymi na dowolne barwy, o wysokim stopniu odporności na czynniki zewnętrzne przede wszystkim działanie UV, wody, temperatury. Są one całkowicie odporne na działanie wszelkich mikroorganizmów, co więcej, istnieje możliwość wytworzenia wyrobów uzyskanych za pomocą omawianej technologii z powierzchnią bakterio, wiruso i grzybobójczą. Nie ma żadnych technologicznych ograniczeń, co do nadawania dowolnego kształtu końcowym wyrobom ze sztucznych piaskowców. Wszelkie stadia produkcji sztucznych piaskowców i wykonane z nich wyroby noszą cechy proekologiczne, bowiem dla zdecydowanej większości wyrobów budowlanych opartych o syntetyczne piaskowce o podwyższonych parametrach wytrzymałościowych, są używane w procesie produkcyjnym jedynie naturalne surowce mineralne. Zatem wszystkie są całkowicie nietoksyczne, „zdrowe i zielone”.

Sposób wytwarzania sztucznego piaskowca według wynalazku, w wyniku którego otrzymywane są materiały budowlane z ustabilizowanego na niezwykle wysokim poziomie wytrzymałości i odporności odpadu hutniczego, polega na wykorzystaniu, z niewielkimi modyfikacjami (zastosowanie nagrzewania masy mineralnej mikrofalami), tradycyjnych technik używanych dotąd w produkcji klasycznych materiałów stosowanych w budownictwie. Bazuje ona bowiem na używaniu tradycyjnych urządzeń, które dozuja, mieszają komponenty oraz nadają ostateczny kształt wyrobom.

Proces tworzenia sztucznych piaskowców to proces stabilny, przewidywalny i łatwy w monitorowaniu.

Poniżej w tabeli 1 przedstawiono porównanie kilku najważniejszych cech cegły piaskowej uzyskanej w wyniku sposobu według wynalazku, natomiast w tabeli 2 fizykochemicznych i użytkowych parametrów dla materiałów powstających w oparciu o omawianą innowacyjną technologię z tymi samymi cechami i parametrami charakteryzującymi klasyczne materiały budowlane powstałe na bazie glin i iłów oraz materiały budowlane wytworzone na bazie cementu.

Tab. 1

CEGLY CZERWONE	CEGLY CEMENTOWE KOSTKI BRUKOWE	CEGLY PIASKOWE
Zmienny kolor w zależności od typu gliny	Jednolita szara barwa. trudne do wybarwienia	Wybarwienie w/g potrzeb jednolite lub nie
Kształt nieregularny przy ręcznym formowaniu	Jednolite w kształcie i gładkie na powierzchni	Jednolite w kształcie i gładkie na powierzchni
Lekko związana struktura	Struktura ubita	Struktura ubita
Często wymaga tynkowania z wyjątkiem klinkieru	Nie wymaga tynkowania	Nie wymaga tynkowania
Cieęższa wagowo	Lżejsza wagowo	Cieęższa wagowo
Nieco porowata	Lita masa	Lita masa

Tab. 2

Materiał budowlany	Parametry wytrzymałościowe/użytkowe						
	Ściskanie / MPa /	Masa właściwa / kg/dm ³ /	Nasiąkliwość / % /	Ścieralność Badanie na tarczy Boehmego / cm /	Mrozo- odporność	Przewodność cieplna W/m ² °C	Ognioodporność / °C /
Cegła klinkierowa	25-35	1,7-1,9	< 6,2	< 0,4	Kat. F2		< 1100
Cegła zwykła czerwona	<25	1,7-1,9	< 24,0	< 0,6		1.25-1.35	< 950
Kostka brukowa	50-60	2,4	< 5,1	0,35-0,5	50 cykli	0.90-1.05	< 300
Granit	100-220	2,65-2,75	0,1-0,7	0,06-0,23	>100 cykle		< 1200
Cegła piaskowa	20-30	1,8	<6,4	0,1-0,4	44 cykle	0.50-1.40	< 1150

Podstawą procesu powstawania materiałów stanowiących syntetyczne piaskowce jest scalenie ziaren kruszywa syntetycznego poprzez utworzenie przestrzennej, polimerycznej sieci metakrzemianowej typu 3D podczas zastosowania tzw. „utwardzacza” i usunięcia wody z masy ceramicznej (kruszywo odpadowe + krzemiany metali alkalicznych o ogólnym wzorze $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, gdzie Me = Na, K, Li itd.). Badanie mrozoodporności wykonywano według normy PN-EN 123-71.

Krzemiany te, znane pod nazwą „szkła wodnego”, to mieszanina cyklicznych i liniowych oligomerów krzemianowych powstających podczas jego produkcji, na skutek pękania wiązań Si-O-Si w krzemionce i powstawania w to miejsce grup $-\text{SiONa}$ lub SiOK .

Szkło wodne zbudowane jest z miceli otoczonych silnie związaną z nimi wodą, wody słabo związanej oraz wody nie związanej z micelami.

Oligomery krzemianowe łącząc się, podczas odparowywania wody, tworzą częściowo wspomniane polimeryczne sieci metakrzemianowe.

Dużo lepsze rezultaty można osiągnąć dodając do szkła wodnego czynników wiążących jony OH^- , czyli mających kwaśny charakter, bowiem w obecności takich czynników, z uwagi na nadzwyczajnie słabe własności kwasowe kwasów krzemowych, nawet przy niewielkich ilościach takich „utwardzaczy” pojawiają się te kwasy w różnych strukturach molekularnych, niezwykle już łatwo przechodzących w różnorodne struktury polimeryczne, nawet bez konieczności odparowywania wody.

Te silikatowe polimery bardzo trudno zdefiniować chemicznie bowiem są to mieszaniny polimerycznych, liniowych, płaszczyznowych, czy też przestrzennych struktur, czworosiennych grup szkieletowych krzemianów $[\text{SiO}_4]^-$.

Tak naprawdę owe struktury polimeryczne krzemowych kwasów opisać można jako uwodnioną krzemionkę $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Jak wykazano utwardzaczami mogą być rozmaite związki o charakterze słabo kwaśnym. Należą do nich przykładowo kwasy karboksylowe alifatyczne, od mrówkowego po oktanowe, kwasy wielokarboksylowe, hydroksykwasy, ketokwasy, a nawet fenole.

Niezwykle interesujące rezultaty osiągnięto (bardzo szybki proces o ogromnym efekcie egzotermicznym, co jest bardzo korzystne z procesowego punktu widzenia) stosując bezwodniki kwasowe, szczególnie bezwodnik kwasu octowego.

Jak dotąd jako utwardzacz stosuje się dioctan glikolu o handlowej nazwie FLODUR. Wspomniana wyżej nieorganiczna sieć czworościennych grup szkieletowych krzemianów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ w formie kwasowej ma bardzo duże powinowactwo do ziaren kruszywa, nie mniej struktury takie mają ograniczoną wytrzymałość na penetrację wody.

Aby zwiększyć to powinowactwo, a jednocześnie zwiększyć maksymalnie hydrofobowość wyrobów ze sztucznego piaskowca, zastosowano nanokrzemionkę lub mikrokrzemionkę, których domeny (SiO_2) zwiększają „upakowanie” struktur materiału tworzącego ten piaskowiec zmniejszając w ten sposób łatwość penetracji w nim wody.

Całkowitą hydrofobowość oraz wzrost trwałości mechanicznej uzyskano dodając siarki polimerycznej, która, po wymieszaniu z wstępnie przygotowaną mieszaniną odpadu ze szkłem wodnym i utwardzaczami, fizycznie skleja domeny kruszywowo-polikrzemianowe, po podgrzaniu do 150°C i schłodzeniu całości masy, czyniąc wyrób odporny na różnorodne czynniki zewnętrzne, a przede wszystkim pod względem odporności mechanicznej i chemicznej.

W razie potrzeby wybarwienia końcowych wyrobów można użyć rozmaitych barwników, korzystnie mineralnych takich jak tlenki żelaza (II, III), tlenek chromu (III), chromiany (VI) metali, siarczki metali, ultramaryna, błękit pruski, cynober, itp. lub organicznych np. zieleń malachitowa, alizaryna, itd. ogólnie barwniki trójfenylometanowe: $(\text{Ar})_2\text{C}=\text{Ar}$, nitrowe: $-\text{NO}_2$, iminochinoidowe: $\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ i $\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$, chinoidowe: $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$, azowe: $-\text{N}=\text{N}-$, disiarczkowe: $-\text{S}-\text{S}-$ itd.

Istotne jest tylko to, żeby barwniki i pigmenty były odporne na światło w zakresie UV-Vis oraz agresywne czynniki klimatyczne, czynniki chemiczne, nie mówiąc o temperaturze.

Proces scalania odpadów hutniczych stanowiących odpady po procesach stalowniczych w celu uzyskania sztucznego piaskowca przebiega następująco:

1. w pierwszym etapie następuje mieszanie składników mineralnych w mieszalniku wraz aktywatorem (bezwodnik octowy, kwas octowy lub inne kwasy alifatyczne, wydziela się bardzo dużo energii cieplnej)
2. wprowadzanie uzyskanej gorącej, jednolitej masy do form w wibroprasie
3. formowanie z tej masy w wibroprasach pożądanych kształtek
4. niskotemperaturowe ($<70^\circ\text{C}$) odparowywanie wody, czemu towarzyszy polikondensacja krzemianów. Zastosowanie wspomnianych kwaśnych aktywatorów sprzyja znakomicie przyśpieszeniu odparowywania wody z kształtek, bowiem wspomniany w pkt. 1, silny, egzoenergetyczny, efekt w sposób naturalny nagrzewając masę w całej objętości, prowadzi do szybkiego, ale równomiernego suszenia wyrobu. Proces ten powinien być wspomagany delikatnym działaniem mikrofal lub gorącego powietrza, itp.
5. nagrzanie kształtek do temperatury ok. 150°C , w której to temperaturze następuje stopienie zawartej w nich siarki pierwiastkowej lub siarki polimerycznej
6. schłodzenie kształtek, co prowadzi do zestalenia siarki polimerycznej, w strukturze materiału, a to z kolei prowadzi do nadzwyczajnego usztywnienia struktury na poziomie molekularnym.

Niewykluczona jest tu, prócz samego fizycznego scalania stygnącą siarką domen silikatowych, możliwość tworzenia przez nią, co już wspomniano wyżej, dodatkowego w pewnym wymiarze, usieciczenia struktury przestrzennej 3D polimerów krzemianowych mostkami $-\text{S}-\text{S}-$ lub łańcuchami $-\text{S}_n-$, powstałymi po rozpadzie, w temperaturach bliskich 150°C tj. temperatury mięknienia cyklicznej struktury siarki S_8 będącej najtrwalszą termodynamicznie jej postacią.

W przypadku stosowania siarki polimeryzowanej, tj. stosowania do spajania gotowych organicznych struktur polimerycznych usztywnionych siarką, uzyskuje się podobne efekty pod względem wytrzymałości mechanicznej gotowych wyrobów lecz „zmiękczona” organiczną strukturą substancji spajającej, jaką jest polimeryczna siarka, masa takich wyrobów wykazuje zwiększony moduł plastyczności.

Sterując składem mieszaniny scalającej można zmieniać różne własności gotowych wyrobów takie jak wytrzymałość mechaniczną, mrozo i wodoodporność, odporność na ścieranie nasiąkliwość itp.

Sposób przygotowywania mas do produkcji piaskowca jest jednakowy, tj. skład %-owy jest taki sam, a jedynie zmieniają się ilości użytych mas poszczególnych surowców.

Wynalazek zobrazowano za pomocą przykładowej procedury przygotowywania takiej masy z uwzględnieniem wszystkich stosowanych składników oraz sposoby utwardzania takiej masy.

Przykład

- kruszywo syntetyczne (odpad po procesach stalowniczych) – 75% wag.
- szkło wodne – 10% wag.
- utwardzacz szkła wodnego – kwas cytrynowy $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$ w ilości 10% względem szkła wodnego
- polimer siarkowy – 8% wag.
- nanokrzemionka lub mikrokrzemionka – 5% wag.
- pigment mineralny (Fe_2O_3) – 1% wag.

Do odpowiedniej ilości odpadu hutniczego, dodaje się określoną ilość siarki polimerycznej, oraz odważoną porcję nano lub mikrokrzemionki, jak również na końcu odpowiednią porcję pigmentu mineralnego.

Następnie po dokładnym wymieszaniu surowców, w mieszalniku za pomocą szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego o odpowiednio ułożonych łopatkach (zalecana szybkość obrotów > 80 rpm), dodaje się określoną ilość szkła wodnego i dokładnie miesza, aż do uzyskania jednorodnej ciastowatej masy.

Nie przestając mieszać dodaje się następnie, poprzez rozpylenie w mieszalniku, kwaśny aktywator polimeryzacji krzemianów, w tym wypadku roztwór kwasu cytrynowego ($\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$).

W trakcie mieszania, wydziela się pewna porcja ciepła, temperatura podnosi się do ok. 35–40°C.

Ciepłą masę przenosi się do form w wibroprasie, gdzie, wskutek intensywnych wibracji ubijających ją i pod wpływem ciśnienia, następuje uformowanie ostatecznego kształtu produktu.

Konsystencję masy kompozytowego produktu można, w zależności od potrzeb, modyfikować dodając niewielkie porcje wody, przy czym korzystne jest jeśli przypomina ona stan fizyczny dość gęstego betonu.

Następnie, uformowane kształtki przenosi się do tunelu suszarniczego z emiterami mikrofalowymi, gdzie metodą impulsową (krótkotrwałe nagrzewanie kształtek określoną mocą mikrofal w określonych odstępach czasowych) doprowadza się do pełnego, w całej objętości każdej kształtki, odparowania wody i wymuszenia polimeryzacji oligokrzemianowych grup z utworzeniem sieci czworosiennych grup szkieletowych krzemianów [SiO_4^{4-}] w formie kwasowej.

Efektom tych procesów jest pełne utwardzenie materiału.

W drugim etapie następuje również impulsowe nagrzewanie produktów do temperatury tym razem ok. 150°C, w której następuje stopienie siarki polimerycznej.

Ostatnim etapem jest powolne wychłodzenie kształtek do temperatury otoczenia.

Masa znajdująca się w formie powinna być, choć nie musi, sprasowana pod określonym ciśnieniem, zwykle rzędu kilku – kilkunastu barów lub ubijana.

Siła nacisku prasy (wibroprasy) ma istotne znaczenie dla uzyskiwanych parametrów wytrzymałości końcowego wyrobu.

Istotnym ograniczeniem podczas suszenia wyprasek jest nie przekraczanie temperatury ich masy powyżej 55–70°C, natomiast korzystnym czynnikiem wpływającym na jakość końcowego produktu jest wydłużanie czasu schnięcia i polimeryzacji poprzez utrzymywanie temperatur wyrobu w pobliżu 45–50°C.

Dlatego, najlepszym rozwiązaniem jest wspomniane w powyższych przykładach impulsowe nagrzewanie, polegające na krótkotrwałym, chwilowym działaniu mikrofal, konieczne z uwagi na fakt, że w przypadku tej techniki nagrzewania, mamy do czynienia z nagrzewaniem się wyrobów w całej objętości, co prowadzić może do zbyt szybkiego wzrostu temperatury i co za tym idzie, szybkiej migracji wody i powstawaniu pęknięć wewnętrznych.

Oprócz stosowania techniki mikrofalowego suszenia i stapiania siarki istnieje możliwość stosowania innych technik suszarniczych na etapie pozbywania się z wyrobów wody, takich jak: tunele grzewcze ze strumieniem ciepłego powietrza, panele grzejne, suszarki z obniżonym ciśnieniem.

W przypadku suszenia można też wręcz stosować bezpośrednie wystawienia wyprasek na działanie słońca.

Z kolei na etapie stapiania zawartej w wyrobach siarki lub siarki polimerycznej grzanie mikrofalowe zastąpić można oczywiście, tradycyjnymi metodami nagrzewania, np. w piecach muflowych elektrycznych, czy gazowych itp.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sztuczny piaskowiec uzyskany w wyniku scalania odpadów hutniczych, **znamienny tym**, że powstał przy użyciu odpadu hutniczego w ilości 75% wagowych, szkła wodnego w ilości 10% wagowych, utwardzacza szkła wodnego w ilości 10% wagowych względem szkła wodnego, polimeru siarkowego w ilości 8% wagowych, nanokrzemionki i/lub mikrokrzemionki w ilości 5% wagowych, pigmentu mineralnego Fe_2O_3 w ilości 1% wagowych, przy czym sztuczny piaskowiec ma masę właściwą 1,65–1,85 kg/dm³, nasiąkliwość <6,4%, ścieralność 0,1–0,4 cm, mrozoodporność wynosi 44 cykle, ognioodporność <1150°C.