

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 512

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C02F 11/12 (2006.01)
C02F 11/14 (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
C04B 18/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2007-720**
(22) Přihlášeno: **16.10.2007**
(40) Zveřejněno: **29.04.2009**
(Věstník č. 17/2009)
(47) Uděleno: **30.09.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **11.11.2015**
(Věstník č. 45/2015)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 9404290 A; JP 2001018000 A; KR 20020074765 1.

(73) Majitel patentu:

Česká rozvojová agentura, o. p. s., Praha 10, CZ

(72) Původce:

Ing. Tomáš Hanzlíček, Praha 6, CZ

Mgr. Ing. Zdeněk Ertl, Praha 10, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Pavel Reichel, Lopatecká 14, 147 00 Praha 4

(54) Název vynálezu:

**Způsob zpracování kalolisovaného
materiálu z odpadních vod a kalů z výroby
jemné keramiky a porcelánu**

(57) Anotace:

Způsob zpracování kalolisovaného materiálu z odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu, kde kalolisovaný materiál se nejprve usuší, rozemele a následně vystaví teplotě v oblasti 700 až 800 °C po dobu 4 až 8 hodin, načež se míchá s roztokem alkálii. Tento roztok se připraví rozpuštěním 6 až 12 % hmotn. hydroxidu sodného ve 24 až 38 % hmotn. vody a po dokonalém rozpuštění se přidá 50 až 70 % hmotn. sodného vodního skla. Míchání se provádí ve dvou stupních tak, že se nejdříve připraví základní báze, ke které se postupně vmíchává plnivo v množství 20 až 87 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost výsledného produktu, namíchaná směs se plní do forem a tuhne při teplotě a tlaku okolního prostředí na recyklovatelný solidifikát anorganické polymerní hmoty.

CZ 305512 B6

Způsob zpracování kalolisovaného materiálu z odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu

5 Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob zpracování odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu na anorganickou polymerní hmotu.

10

Dosavadní stav techniky

Základní suroviny pro přípravu keramických hmot jsou jak suroviny plastické – jíly, a z nich především kaolin, tak neplastické – ostřiva a taviva. V některých zvláštních případech i organické
 15 přísady – léčiva a plastifikátory. Kaolin je jílová surovina, zpravidla bílá, jejíž základní složkou je minerál kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kaolin vznikl zvětráním (kaolinizací) živcových hornin. Surový, těžенý kaolin se zpravidla upravuje technologií plavení, při které se odstraňují zbytky matečné horniny, především písek, zbytky živců a slíd. Plavený kaolin zachovává bílou barvu keramického střepe i po pálení.

20

Česká republika má významné zdroje kaolinu, na kterém je založena výroba porcelánového a kameninového zboží s tradicí od 18. století. Stolní porcelán je vyráběn převážně (50 % hmoty) z kvalitního Sedleckého kaolinu (Božichany u Karlových Varů), který byl v roce 1926 přijat za
 25 mezinárodní standard bělosti. Výroba porcelánu tzv. „karlovarského typu“ vychází z průměrného klasického složení hmoty s cca 50 % obsahem kvalitního kaolinu (zpravidla Sedlec I.A Standard) v kombinaci s 25 % hmotn. živců a 25 % hmotn. křemenného písku. Připravená hmota je používána jak pro lití dutých výrobků, tak pro natáčení, vytáčení z plastické hmoty, případně pro izostatické lisování z hmoty s velmi nízkou vlhkostí. Všechny odpady surové výroby a oplachové vody z výroby jsou zpravidla kalolisovány v úpravnách odpadů, kde se soustřeďuje rozředěný kal
 30 (oplach z připraven hmot, mytí mlecích bubnů a dalších výrobních zařízení, včetně oplachu z výrobních linek). Kalý tzv. „bílé vody“ nesmí výrobní provoz vypouštět do vodních toků a proto je zahušťuje, to je kalolisuje a dále ukládá na skládkách jako odpad. Podobné je to i s druhou skupinou – ostatními druhy keramiky. Sem patří například výroba obkládaček, dlaždic a rovněž výroba zdravotní keramiky, podobně i drobných keramických užitkových a ozdobných
 35 předmětů. Odhadovaný roční objem těchto kalů je v České republice 30 až 50 tis. tun po kalolisování, to je s vlhkostí cca 19 až 22 % hmotn. Tyto odpadní látky nemohou výrobní provozy využívat (recyklovat), neboť vedle základní hmoty obsahují řadu provozních nečistot, včetně glazur (u porcelánu je základem glazury živec, který při tavení při teplotě 1380 až 1410 °C vytváří průhlednou skelnou vrstvu), u sanitární keramiky a obkladů jsou glazury barevné a zdobí základní keramický střepe. Odpad z tak zvaných „bílých vod“ končí na skládkách a dochází k zatěžování životního prostředí.

40

Podstata vynálezu

45

Cílem předloženého vynálezu je využití odpadu z výroby keramiky a porcelánu při přípravě materiálu využitelných v různých oborech. Předmětem vynálezu je způsob zpracování kalolisovaného materiálu z odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu na recyklovatelný solidifikát. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kalolisovaný materiál se nejprve usuší, rozeemele
 50 a následně vystaví teplotě v oblasti 700 až 800 °C po dobu 4 až 8 hodin, načež se míchá s roztokem alkálií, kde tento roztok se připraví rozpuštěním 6 až 12 % hmotn. hydroxidu sodného v 24 až 38 % hmotn. vody a po dokonalém rozpuštění se přidá 50 až 70 % hmotn. sodného vodního skla, přičemž míchání se provádí ve dvou stupních tak, že se nejdříve připraví základní báze, ke které se postupně vmíchává plnivo v množství 20 až 87 % hmotn., vztaženo na celkovou

hmotnost výsledného solidifikátu, namíchaná směs se plní do forem a tuhne při teplotě a tlaku okolního prostředí. Povrch tuhnoucí směsi ve formě se s výhodou zakryje.

Plnivo může zahrnovat materiál, vybraný ze skupiny, zahrnující jednotlivě nebo v kombinaci
 5 popílek, písek, ocelářskou strusku, granulovaný vápenec, opuku, obrus z pneumatik, nebo kamenný prach s podíly hrubších částic do 2 mm, nebo dřevní hmotu, a to v množství 20 až 87 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost solidifikátu. Před plněním do forem se do směsi následně může přidat 1 až 5 % práškového hliníku, vztaženo na hmotnost základní pojivové směsi, načež
 10 se výsledná směs homogenizuje po dobu dalších 5 až 15 minut a namíchaná směs se plní do forem do 85 až 90 % jejich objemu.

Namísto odpadu z tak zvaných „bílých vod“, který v současné době končí na skládkách a dochází k zatěžování životního prostředí, je výsledkem způsobu zpracování kalolisovaného materiálu z odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu plně recyklovatelný solidifikát
 15 anorganické polymerní hmoty. Přitom se neztrácí vložená energie do přípravy těchto materiálů, šetří se přírodní zdroje a výroba není energeticky náročná. Převažující složkou kalolisovaných oplachových vod je kvalitní kaolin v množství 48 až 52 % hmotn. Pro výrobu porcelánu je recyklace „bílých vod“ z důvodu jejich sekundárního znečištění vyloučena. Kalolisovaný materiál „bílých vod“ s uvedeným obsahem kvalitního kaolinu, který je v odpadu obsažen, se tepelně
 20 upravuje a alkalicky aktivuje a používá se k vytvoření základní „báze“, to je nového budoucího základu anorganické polymerní hmoty.

Výchozím materiálem této syntézy je dehydroxylovaný kaolin, obsažený v odpadu, kde ale tepelnou úpravou musí dojít nejen k odštěpení dvou krystalových vod, ale především k transformaci
 25 koordinačního čísla hliníku, to je z $6[Al^{3+}]$ na $4[Al^{3+}]$. Jen v tomto stavu je čtyřkoordinovaný iont hliníku schopen hydratace a jeho záporný náboj se při následné reakci vyrovnává iontem alkalického kovu (Na, K). Dochází k tomu, že hydratovaný iont čtyřkoordinovaného hliníku a křemíku vytvoří nejdříve základní stavební jednotku – monomer, který se dále propojuje do dimerů, trimerů a koncovou skupinou –OH. Při spojování takových jednotek odchází voda a ionty Al^{3+} a Si^{4+}
 30 jsou propojeny pevnou vazbou přes kyslíkový můstek. Tímto principem v čase 12 až 24 hodin dochází k postupnému vytvoření delších a delších řetězců, které končí tvorbou pevné trojrozměrné sítě a voda postupně odchází. Vše se děje za normální teploty a tlaku.

Temperování odpadního materiálu (aktivace) probíhá při určité teplotě a za určitý čas. Aktivační
 35 teplota nesmí v žádném případě překročit teplotu multické transformace jílového minerálu, to je nesmí překročit teplotu blízkou 1000 °C. Teplota je dále závislá na velikosti jílových částic a původní krystalické struktuře jílového minerálu (dokonalá či méně dokonalá krystalizace). Vzhledem k těmto podmínkám je třeba pro každý základní jílový materiál stanovit specifická podmínky tepelné aktivace, to je nejen teplotu, ale i dobu, po kterou je třeba jílový materiál zahřívat.
 40

Základní odlišnost tohoto pojiva od všech dalších je jeho převážně amorfní struktura, která zabezpečuje spojením Al – O – Si pevné vazby, které jsou nositelem dalších vlastností. Z nich pak vyniká především odolnost proti vysokým teplotám, odolnost proti změnám teplot, odolnost proti
 45 vlivu kyselin a zásad a, jak bylo výše uvedeno, i vlastnost, kdy do vznikající sítě jsou akceptována aditiva – písek, slída, kamenný prach a řada dalších látek. Podle jejich množství a granulometrie v pojivu se mění vlastnosti materiálů a tak lze dosáhnout jak materiálů s vysokou pevností, tak materiálů vysoce napěněných pro rozdílné účely. Hmotu je pěněna malým přídatkem kového (1 až 5 promile) hliníkového prachu. U velmi jemných podílů hliníkového prášku (měrný
 50 povrch 1000 až 1500 m²/kg) je dosaženo reakce, při které vznikající vodík celý objem hmoty napění. Polymerní řetězce jsou navíc schopné svázat i stopové prvky, těžké kovy apod., obsažené v odpadu. Dochází nejen k jejich dokonalému zapouzdření, ale k úplné inhibici. Výsledný solidifikát se dále vyznačuje tím, že je touto technologií plně recyklovatelný. Po rozdrcení jej lze použít jako plnivo do nové hmoty.

55

Příklady uskutečnění vynálezu

Kalolisovaný materiál je potřeba nejprve usušit, rozemlít (dezintegrovat) a tepelně upravit, tj. „tepelně aktivovat“. Tím je materiál připravený pro polymerizaci, ke které dochází působením
 5 vodných roztoků alkálií. Míchání se provádí ve dvou stupních – nejdříve je třeba připravit základní bázi, ke které se vmíchá postupně další díl, tzv. plnivo. Je výhodné, že tuhnutí tohoto materiálu probíhá při normální teplotě a tlaku, to znamená bez nutnosti zvýšeného tlaku a teplot.

Základní složkou anorganické polymerní hmoty jsou aktivované kaolinitické jílové materiály
 10 obsažené v odpadu, které jsou dále chemickou reakcí vodných roztoků alkalických kovů za normální teploty a tlaku konvertovány do prostorové amorfni sítě tvořené propojováním řetězců formovaných křemíkem a hliníkem a vzájemně propojených kyslíkovými můstky. Vzniká řízená polymerizace aluminium – silikátů a tvorba pevných a odolných materiálů převážně amorfního charakteru. Negativní elektrický náboj je vyrovnáván alkalickým kovem. Tím vzniká pojivový
 15 materiál, který je schopen nejen vytvořit prostorovou polymerní síť, ale do takové vznikající sítě i uzavírat nebo akceptovat řadu dalších materiálů. Vzhledem k odlišnostem ve výrobě a i používaných surovinách je složení kalů z jednotlivých provozů rozdílné. Pro každý takovýto materiál je nutno vypočítat a ověřit množství alkalických aktivátorů a přídavných látek. Tento vynález umožňuje konvertovat tyto kaly na použitelné a trvanlivé materiály pro různé účely.

Při testování byly použity dva základní odpadové materiály. Kalolisované tzv. „bílé vody“ z výroby sanitární keramiky s jílovým obsahem do 48 % hmotn. a s nebezpečím proměnlivosti
 25 základního složení, které výrobní závod z pochopitelných důvodů průběžně nekontroluje, a které obsahuje mimo běžné zbytky licích hmot i podíl surových glazur, které jsou splachovány do odpadové vody při čištění stříkacích kabin. Dále kalolisované tzv. „bílé vody“ z výroby stolního porcelánu, kde obsah jílových složek, v tomto případě kaolinu Sedlec I.a. je 52 % hmotn. Výskyt dalších nečistot je menší a v dlouhodobém sledování lze materiál označit v mezích obsahu 50 až 52 % hmotn. kaolinu jako standardní. Při testování a stanovení základních výpočtových poměrů obou výše uvedených odpadů bylo zjištěno, že materiál je plně využitelný.

30 Popis přípravy základní směsi:

- Aktivační teplota pro jílovou složku obsaženou v odpadu je experimentálně ověřena na hodnotě 700 až 800 °C (např. 750 °C) po dobu 4 až 8 hodin, obvykle po dobu 5,5 až 6 hodin.
- Příprava roztoku představuje exotermní reakci rozpouštění hydroxidu sodného ve vodě, kdy po
 35 dokonalém rozpuštění se dále přidává adekvátní množství sodného vodního skla.
- Obě složky, to je prachová a roztok, se intenzivně míchají (v nádobě z nerezové oceli nebo plastu) po dobu 15 až 35 minut do vzniku homogenní směsi konzistence medu.
- Po této době je možné do směsi přidávat plniva (písek, slídu, kamennou drť, vápencovou drť, drcený stavební odpad, gumové obrusy, dřevěné štěpky nebo dřevitou vlnu).
- 40 – Hmoty se dále mísí po dobu cca 5 až 10 minut, až vznikne opět homogenní směs.
- Vzniklá směs se přenesení do připravených dřevěných, případně plastových forem a může být podle potřeby zhuťována vibrací na vibračních stolech, nebo naopak v případě dřevité vlny a dřevěných štěpků ponechána ve stavu, kdy vzduchové mezery a bubliny zajistí vysokou izolační schopnost budoucí desky nebo tvarovky.
- 45 – Po dobu základních 12 až 16 hodin při normální teplotě je třeba hmoty ve formě zakrýt plastovou fólií a ponechat v klidu. Po této době je možné výrobek vyklopit z formy a nechat po dobu cca 10 až 15 dní volně schnout. Výrobek má již dostatečnou manipulační pevnost.

50 Příklady uskutečnění vynálezu

(Příprava základu hmoty – báze) – všechny hodnoty jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

Příklad 1

Příprava základu:

- | | | |
|---|--|------|
| 5 | Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu | 50 % |
| | NaOH | 5 % |
| | Vodní sklo sodné | 35 % |
| | Voda | 10 % |
- 10 Do báze po naběhnutí reakce (doba 15 až 35 minut míchání) je přidán písek (frakce 0,3 až 0,5 mm) na 100 g směsi 250 g písku Konečný stav solidifikovaného materiálu – 27 % jílové složky, 68 % písku a 5 % chemických látek.

15 Příklad 2

- | | | |
|----|--|--------|
| | Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu | 47,3 % |
| | NaOH | 5,6 % |
| | Vodní sklo sodné | 28,3 % |
| 20 | Voda | 18,8 % |
- Do 50 g připravené směsi je přidán gumový obrus z pneumatik 15 g, 50 g písku, 50 g granulovaného vápence. Konečný stav solidifikátu:
- 25 a) 38 % gumový obrus a 61 % kalové jílové složky
 b) 67 % písku a 32 % jílové složky
 c) 67 % granul. vápence a 32 % jílové složky

Příklad 3

- | | | |
|----|--|--------|
| 30 | Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu | 15,9 % |
| | NaOH | 3,0 % |
| | Vodní sklo sodné | 20,7 % |
| | Voda | 12,7 % |
| 35 | Popílek ze spalování uhlí | 47,7 % |
- Do 1000 g směsi byl dále přidán křemičitý písek v množství 790 g. Konečný stav solidifikátu: 10,3 % jílové složky, 31,1 % popílku, 51,5 % písku, 7,1 % chemických látek.

40

Příklad 4

- | | | |
|----|--|--------|
| | Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu | 47,2 % |
| | NaOH | 5,7 % |
| 45 | Vodní sklo sodné | 28,3 % |
| | Voda | 18,8 % |
- Do 200 g směsi byla přidána ocelářská struska v množství 235 g. Konečný stav solidifikátu: 27,1 % jílové složky, 63,7 % strusky, ostatní – chemické látky.

50

Příklad 5

	Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu	15,9 %
	NaOH	3,0 %
5	Vodní sklo sodné	20,7 %
	Voda	12,7 %
	Popílek – úlet (z textilních nebo elektrofiltrů) ze spalování uhlí	47,7 %

- 10 Do 100 g základní směsi s popínkem po naběhnutí reakce (doba míchání 15 až 35 minut) byl přidán křemičitý písek v množství 79 g. Hmota se dále mísí po dobu cca 5 až 10 minut, až vznikne opět homogenní směs. Konečné složení solidifikátu je 13 % odpadu, 38 % popílku, 44 % písku, 5 % chemických látek.

15 Příklad 6

	Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu	47,3 %
	NaOH	5,6 %
	Vodní sklo sodné	28,3 %
20	Voda	18,8 %

- 25 Do báze po naběhnutí reakce (doba míchá 15 až 35 minut) je přidána ocelářská struska. Na 100 g základní báze je přidáno 120 g strusky a dále hliníkový prach v množství 1 g. Hmota se dále mísí po dobu cca 5 až 10 minut, až vznikne opět homogenní směs. Konečné složení solidifikátu je 38 % odpadu, 55 % strusky a 7 % chemických látek.

Příklad 7

30	Tepelně aktivovaný odpad, kal z výroby porcelánu	50 %
	NaOH	5 %
	Vodní sklo sodné	35 %
	Voda	10 %

- 35 Do báze po naběhnutí reakce (doba míchání 15 až 35 minut) je přidána dřevní hmota, např. piliny, hobliny, dřevitá vlna. Do 100 g základní báze se přidá 30 g této dřevní hmoty. Hmota se dále mísí po dobu cca 5 až 10 minut, až vznikne opět homogenní směs. Konečné složení solidifikovaného materiálu je 70 % odpadu, 23 % dřevní hmoty a 7 % chemických látek.

40

Průmyslová využitelnost

- 45 Předmětný vynález je využitelný pro zpracování odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu na anorganickou polymerní hmotu pro aplikace zejména ve stavebnictví, která má vysokou odolnost proti vysokým teplotám, změnám teplot, vlivu kyselin a zásad. Vhodnými aditivami lze podle jejich množství a granulometrie dosáhnout jak materiálů s vysokou pevností, tak i tepelně izolujících vysoce napěněných materiálů.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 **1.** Způsob zpracování kalolisovaného materiálu z odpadních vod a kalů z výroby jemné keramiky a porcelánu, **vyznačující se tím**, že kalolisovaný materiál se nejprve usuší, rozeemele a následně vystaví teplotě v oblasti 700 až 800 °C po dobu 4 až 8 hodin, načež se míchá s roztokem alkálií, kde tento roztok se připraví rozpuštěním 6 až 12 % hmotn. hydroxidu sodného ve 24 až 38 % hmotn. vody a po dokonalém rozpuštění se přidá 50 až 70 % hmotn. sodného vodního skla, přičemž míchání se provádí ve dvou stupních tak, že se nejdříve připraví základní báze, ke které se postupně vmíchává plnivo v množství 20 až 87 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost výsledného produktu, namíchaná směs se plní do forem a tuhne při teplotě a tlaku okolního prostředí na recyklovatelný solidifikát anorganické polymerní hmoty.
- 10 **2.** Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kalolisovaný materiál se po usušení a rozemletí vystaví teplotě v oblasti 750 °C po dobu 5,5 až 6 hodin.
- 15 **3.** Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že povrch tuhnoucí směsi ve formě se zakryje.
- 20 **4.** Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že plnivo zahrnuje materiál, vybraný ze skupiny, zahrnující jednotlivě nebo v kombinaci popílek, písek, ocelářskou strusku, granulovaný vápenec, opuku, obrus z pneumatik, nebo kamenný prach s podíly hrubších částic do 2 mm, nebo dřevní hmotu.
- 25 **5.** Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že před plněním do forem se do směsi následně přidá 1 až 5 % práškového hliníku, vztaženo na hmotnost základní pojivové směsi, načež se výsledná směs homogenizuje po dobu dalších 5 až 15 minut a namíchaná směs se plní do forem do 85 až 90 % jejich objemu.
- 30

35

Konec dokumentu
