

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **232234**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416591**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2016**

(51) Int.Cl.

C03C 1/02 (2006.01)

C03C 6/02 (2006.01)

C03B 1/00 (2006.01)

(54) **Sposób modyfikacji odpadowej stłuczki szklanej przeznaczonej do wytapiania szkła**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.09.2017 BUP 20/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2019 WUP 05/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN WASYLAK, Kraków, PL
GRZEGORZ KUCIŃSKI, Kraków, PL
MAREK LISIECKI, Niepołomice, PL**

PL 232234 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji odpadowej stłuczki szklanej przeznaczonej do wytapiania szkła.

Szkło krzemianowo-sodowo-wapniowe wytwarza się z zestawu surowcowego zawierającego zwykle, oprócz surowców naturalnych takich jak piasek kwarcowy SiO_2 , soda (węglan sodu) Na_2CO_3 oraz mączka wapienna CaCO_3 , również stłuczkę szklaną w ilości od 30 do 80% wagowych. Zestaw topi się w temperaturze 1400–1500°C, a następnie schładza i przetwarza w wyroby takie jak np. płyty szklane, butelki, szklanki.

Zanim stłuczka szklana stanie się pełnowartościowym składnikiem zestawu do wytapiania szkła, musi przejść proces uzdatniania. Polega on przede wszystkim na oczyszczeniu i pokruszeniu szkła do rozmiarów 2 do 5 cm oraz podziale na poszczególne kolory.

Na terenie Huty Szkła „Orzesze”, oddziału CP Glass S.A., uruchomiono centrum uzdatniania stłuczki, posiadające zaawansowaną technologicznie linię pozwalającą na uzyskanie granulatu szklanego o grubości ziarna do 5 cm, jednorodnego zarówno co do struktury, jak i koloru. Granulat ten może być składnikiem zestawu szklarskiego, jest topiony w piecu szklarskim, a uzyskana w ten sposób masa szklana służy do produkcji nowych opakowań.

Znany jest ze zgłoszenia PL360338 A1 sposób uzdatniania kolorowej stłuczki szklanej charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie uzdatniania selekcjonuje się stłuczkę szklaną pod względem wielkości ziaren i wyodrębnia do dalszego procesu nadawę o określonej granulacji. Następnie, wyselekcjonowaną nadawę formuje się w jednowarstwowy strumień ziaren stłuczki szklanej, po czym strumień ten rozdziela się na szereg równoległych niezależnych strug. Tak uformowany strumień wprawia się w ruch postępowy, kierując go do sortowania optycznego, a wysortowane optycznie ziarna usuwa się z poszczególnych strug strumienia mechanicznie, korzystnie za pośrednictwem sprężonego powietrza.

Jak wiadomo m.in. z publikacji A. Kuśnierz pt. „Stłuczka szklana. Kłopotliwy odpad czy cenny surowiec?”, Świat Szkła 1/2011, zastosowanie stłuczki w procesie topienia szkła ma duże znaczenie ekonomiczne, wynikające głównie ze zmniejszenia zużycia surowców i energii. Udział stłuczki w zestawie pozwala na zmniejszenie zużycia energii wynikające z obniżenia temperatury topienia zestawu zawierającego stłuczkę szklaną, na skutek szybszego tworzenia się fazy ciekłej. Każda tona stłuczki wprowadzona do zestawu to oszczędność w przypadku szkła sodowo-wapniowego około: 800 kg piasku, 250 kg sody i 180 kg mączki wapiennej. Korzyścią zastosowania w procesie topienia szkła stłuczki szklanej jest również zmniejszenie emisji dwutlenku węgla przez zmniejszenie udziału surowców węglanowych takich jak mączka wapienna i soda, które ulegają rozkładowi wydzielając dwutlenek węgla, a także ograniczenie emisji tlenków azotu przez zmniejszenie ilości gazu używanego do topienia masy szklanej.

Mimo niewątpliwych korzyści, wprowadzenie stłuczki do zestawu, zwłaszcza stłuczki z recyklingu, powoduje pewne niedogodności, np. jej dodatek utrudnia proces homogenizacji masy szklanej i wydłuża proces klarowania.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu modyfikacji stłuczki szklanej, która dodana do zestawu surowcowego do wytapiania szkła, skróci czas topienia i homogenizacji masy szklanej oraz przyspieszy proces jej klarowania.

Sposób modyfikacji odpadowej stłuczki szklanej przeznaczonej do wytapiania szkła, polegający na jej oczyszczeniu i rozdrobnieniu do kawałków o wielkości 2–5 cm, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że stłuczkę zrasza się wodą podgrzaną do temperatury 90–100°C, stosując do 5% wagowych wody w stosunku do masy stłuczki, po czym pozostawia się ją na okres 15–60 minut.

W wyniku zroszenia odpadowej stłuczki szklanej wodą podgrzaną do temperatury 90–100°C i pozostawienia jej na okres 15–60 minut, cząstki wody dyfundują do szkła przez wolne przestrzenie, powodują zrywanie mostków krzemowo-tlenowych, rozluźniają jego strukturę, a na powierzchni kawałków stłuczki szklanej tworzy się wodorotlenek sodu. Z tego względu zmodyfikowana stłuczka dodana od razu do zestawu surowcowego w ilości od 30 do 80% wagowych wykazuje dużą reaktywność. Utworzona warstwa wodorotlenków alkaliów na powierzchni stłuczki szklanej reaguje z krzemionką w znacznie niższych temperaturach, niż ma to miejsce w tradycyjnym zestawie, tworząc krzemian sodu. Równocześnie tworząca się faza ciekła przy podgrzewaniu zestawu ułatwia i przyspiesza przebieg reakcji zachodzących w procesie topienia. Zaobserwowano, że procesy two-

rzenia krzemianu sodu zaczynają się od utworzenia di krzemianów i metakrzemianów sodu na powierzchni ziaren kwarcu w temperaturze około 200°C niższej w porównaniu z reakcją zachodzącą pomiędzy piaskiem, a węglanem sodu. Prawdopodobnie wynika to z wpływu jaki wywierają grupy OH⁻ na strukturę krystaliczną β-kwarcu. Wpływ grup OH⁻ przejawia się także w skróceniu czasu topienia zestawu, intensyfikacji procesów klarowania i homogenizacji masy szklanej oraz obniżeniu temperatury jej topienia.

Aspektem ekonomicznym wynalazku jest skrócenie czasu topienia, klarowania i homogenizacji szkła, co przekłada się na zwiększenie wydajności pozyskiwania masy szklanej, zmniejszenia zużycia gazu do opalania pieca oraz zmniejszenia emisji głównie dwutlenku węgla tlenków azotu.

Sposób modyfikacji odpadowej stłuczki szklanej przeznaczonej do wytapiania szkła, według wynalazku, objaśniono w poniższych przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Stłuczkę szkła gospodarczego oczyszczoną i rozdrobnioną do kawałków o wielkości 2–5 cm zroszono wodą podgrzaną do temperatury 98°C, w ilości 5% wagowych wody w stosunku do masy stłuczki i pozostawiono na 30 minut, po czym dodano ją do zestawu surowcowego do wytapiania szkła w ilości 30% wagowych, zasypując na przemian z pozostałymi surowcami: piaskiem kwarcowym, sodą oraz mączką wapienną.

Następnie zestaw topiono w piecu szklarskim. Dla porównania przygotowano zestaw referencyjny zawierający niemodyfikowaną stłuczkę szkła gospodarczego.

W tabeli 1 przedstawiono temperatury topienia przygotowanych zestawów.

T a b e l a 1

	szkło zawierające stłuczkę modyfikowaną sposobem wg wynalazku	szkło referencyjne
temperatura topienia szkła	1350°C	1450°C

Zastosowanie zmodyfikowanej stłuczki, na powierzchni której znajduje się wodorotlenek sodu, sprzyja wcześniejszemu tworzeniu się eutektyk. Dla potwierdzenia tej tezy przeprowadzono eksperyment z dodatkiem do zestawu jonów Cr³⁺. W trakcie zwiększania się temperatury zaobserwowano zmianę odcienia barwy topionych próbek zestawów, a mianowicie pojawienie zielonej barwy, jako konsekwencji tworzenia się ciekłej eutektycznej fazy i jej zabarwienia chromem Cr⁺. Proces zachodził przy niskiej temperaturze, około 500°C jako rezultat reakcji: $2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i tworzeniu się pierwszej fazy ciekłej. Pojawienie się zielonej barwy pochodzącej od jonów Cr⁺ potwierdzało utworzenie się stopu, w którym rozpuścił się barwnik. Na podstawie analizy rentgenowskiej utworzonych faz krzemianowych stwierdzono amorficzność w temperaturze 100°C niższej, niż ma to miejsce w zestawie zawierającym tradycyjne surowce.

Masa szklana uzyskana z zestawu zawierającego modyfikowaną sposobem wg wynalazku stłuczkę szkła gospodarczego była całkowicie wyklarowana.

P r z y k ł a d 2

Stłuczkę szkła opakowaniowego oczyszczoną i rozdrobnioną do kawałków o wielkości 2–5 cm zroszono wodą podgrzaną do temperatury 98°C w ilości 5% wagowych wody w stosunku do masy stłuczki i pozostawiono na 60 minut, po czym dodano ją do zestawu surowcowego do wytapiania szkła w ilości 30% wagowych, zasypując na przemian z pozostałymi surowcami: piaskiem kwarcowym, sodą oraz mączką wapienną.

Następnie zestaw topiono w piecu szklarskim. Dla porównania przygotowano zestaw referencyjny zawierający niemodyfikowaną stłuczkę szkła opakowaniowego.

W tabeli 2 przedstawiono temperatury topienia przygotowanych zestawów.

T a b e l a 2

	szkło zawierające stłuczkę modyfikowaną sposobem wg wynalazku	szkło referencyjne
temperatura topienia szkła	1350°C	1450°C

Masa szklana uzyskana z zestawu zawierającego modyfikowaną sposobem wg wynalazku stłuczkę szkła opakowaniowego była całkowicie wyklarowana.

P r z y k ł a d 3

Stłuczkę szkła płaskiego „float” oczyszczoną i rozdrobnioną do kawałków o wielkości 2–5 cm zroszono wodą podgrzaną do temperatury 98°C w ilości 5% wagowych wody w stosunku do masy stłuczki i pozostawiono na 60 minut, po czym dodano ją do zestawu surowcowego do wytapiania szkła w ilości 30% wagowych, zasypując na przemian z pozostałymi surowcami: piaskiem kwarcowym, sodą oraz mączką wapienną.

Następnie zestaw topiono w piecu szklarskim. Dla porównania przygotowano zestaw referencyjny zawierający niemodyfikowaną stłuczkę szkła płaskiego „float”.

W tabeli 3 przedstawiono temperatury topienia przygotowanych zestawów.

T a b e l a 3

	szkło zawierające stłuczkę modyfikowaną sposobem wg wynalazku	szkło referencyjne
temperatura topienia szkła	1350°C	1450°C

Masa szklana uzyskana z zestawu zawierającego modyfikowaną sposobem wg wynalazku stłuczkę szkła płaskiego „float” była wyklarowana w 70%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób modyfikacji odpadowej stłuczki szklanej przeznaczonej do wytapiania szkła, polegający na jej oczyszczeniu i rozdrobnieniu do kawałków o wielkości 2–5 cm, **znamienny tym**, że stłuczkę zrasza się wodą podgrzaną do temperatury 90–100°C, stosując do 5% wagowych wody w stosunku do masy stłuczki, po czym pozostawia się ją na okres 15–60 minut.