

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **232639**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405344**

(22) Data zgłoszenia: **16.09.2013**

(51) Int.Cl.

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 14/00 (2006.01)

C03C 6/02 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania płytek szkło - krystalicznych
z wykorzystaniem odpadowej stłuczki kineskopowej CRT**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.03.2015 BUP 07/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2019 WUP 07/19

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN WASYLAK, Kraków, PL
MANUELA REBEN, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 232639 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płytek szkło – krystalicznych z wykorzystaniem odpadowej stłuczki kineskopowej CRT, przeznaczonych do stosowania w budownictwie mieszkaniowym.

Stosowane obecnie płytki szkło – krystaliczne wytwarzane są w oparciu o szkła glinokrzemianowe i krzemianowe. Właściwości tych materiałów zależą od rodzaju fazy krystalicznej, stanowiącej główny ich składnik, a także wielkości i wykształcenia ziaren krystalicznych. Przez odpowiedni dobór składu chemicznego szkła, warunków krystalizacji i substancji ją wywołujących, otrzymuje się tworzywa o różnorodnych właściwościach.

Znany jest z publikacji W. Liu i in. pt.: Sintered Mosaic Glass from Ground Waste Glass, Glass Techn. 32 (1991) 24–27, sposób wytwarzania materiałów szklano-krystalicznych realizowany poprzez zagęszczanie proszków metodą prasowania na zimno, a następnie poddaniu ich procesowi spiekania i obróbki termicznej. Inny sposób znany z pozycji literaturowej Scherer, G. W., Sintering of Low-Density Glasses. Part I. Theory, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 239–243, polega na spiekaniu proszku szklanego (stłuczki), w oparciu o mechanizm lepkościowego płynięcia w niższej temperaturze. Ze względu na koszty produkcji związane z doбором surowców, wysoką temperaturą spiekania oraz ze względu na ograniczenia w zakresie wymiarów kształtowanych elementów, ww. metody stosuje się wyłącznie do wytwarzania indywidualnych wyrobów, produkowanych na małą skalę.

Ze zgłoszenia patentowego EP1034149 A1 znany jest sposób wytwarzania płytek ceramicznych drogą spiekania mieszaniny odpadowej stłuczki szklanej w ilości 55–99% wagowych z innymi materiałami odpadowymi takimi jak popioły lotne, pył z elektrycznego pieca łukowego, w ilości 1–45% wagowych. Sposób polega na mieszanii surowców oraz topieniu mieszaniny celem wytworzenia szkła, a następnie zmieleniu go do uziarnienia poniżej 200 μm oraz formowaniu przy pomocy prasowania. Tak przygotowane wypraski w zależności od składu chemicznego wypala się w temperaturach 1040°C, 1080°C oraz 1120°C.

Z amerykańskiego opisu patentowego US6743383 B2 znany jest sposób wytwarzania płytek ceramicznych, polegający na tym, że mieszaninę surowców odpadowych zawierających substancję szklistą w postaci 30% wagowych szlamu żelaza, 25% wagowych popiołu lotnego, 80% wagowych żuźla wielkopieczowego, 30% wagowych minerałów glinokrzemianowych oraz 70% wagowych dodatków, mieli się w młynie kulowym przez okres 10 godzin, po czym suszy w piecu elektrycznym w temperaturze 105°C. Następnie mieszaninę formuje się z udziałem alkoholu poliwinylowego jako lepiszcza przez prasowanie na prasie pod działaniem siły 260 kg/cm². Ukształtowane wypraski suszy się, a następnie spieka w temperaturze 1249°C przez 45 minut.

Znany jest z publikacji F. Andreola i in. pt.: „End of Life-Materials: WEEE Glass Recovery in Construction Sector”, Proceed, of The Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, ISBN 978-1-4507-1490-7, 2010, sposób otrzymywania płytek ceramicznych na drodze spiekania stłuczki kineskopowej CRT. Polega on na spiekaniu wcześniej zeszlonej w temperaturze 1450°C mieszaniny, zawierającej surowce takie jak 50% wagowych proszku szklanego z dodatkiem dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) oraz tlenku glinu (Al_2O_3) w zakresie temperatur 700°–1000°C przez czas 30, 60 i 120 min.

Jak dotąd stłuczka szklana CRT stosowana była do wytwarzania nowych monitorów. Jednakże z uwagi na intensywny rozwój zaawansowanych technologii, produkty elektroniczne są zastępowane nowszymi modelami, np. monitory CRT – odbiornikami LCD lub LED. Prognozy przewidują, że w najbliższych latach znaczna ilość monitorów CRT będzie musiała być zutylizowana. Z danych statystycznych wynika, że przeważająca ilość monitorów jest składowana na wysypiskach, stwarzając bezpośrednie zagrożenie dla środowiska naturalnego i życia człowieka. Wykorzystanie odpadowej stłuczki kineskopowej CRT do produkcji materiałów szkło – krystalicznych stwarza szersze możliwości jej zagospodarowania.

Z publikacji pt.: „Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes”, autorstwa: E. Bernardo, R. Castellán i S. Hreglich (Ceramics International 33, 2007, str. 27–33) znany jest sposób wytwarzania materiałów szkło – ceramicznych przeznaczonych do zastosowań w budownictwie, z wykorzystaniem mieszaniny odpadów, takich jak zdemontowane lampy elektronopromieniowe (CRT), górnicze odpady po wydobyciu skalenia i wapno z systemów ograniczających dymienie w przemyśle szklanym. Mieszaninę odpadów w postaci 28% wagowych szkła CRT, 25% wagowych wapna kalcynowanego i 47% wa-

gowych odpadów górniczych rozdrabnia się do postaci drobnego proszku, a następnie poddaje witrifikacji, czyli procesowi otrzymania szkła. Zeszklenie mieszaniny polega na przetrzymaniu jej w piecu elektrycznym przez okres 1,5 h w temperaturze 1300°C i następnie wylaniu szklistego stopu na stalową płytę. Proces spiekania prowadzono z udziałem szkła zmielonego do drobnego proszku o uziarnieniu poniżej 37 mm, a także grubszego proszku o uziarnieniu poniżej 88 mm, w temperaturze 930° przez 2 h.

Z innej publikacji pt.: „Utilization of fly ash and waste glass in production of glass-ceramics composites”, autorstwa B. Mangutova i in. (Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia, 23, 2, 2004, str. 157–162) również znany jest sposób wytwarzania wysoce porowatych kompozytów szkło – ceramicznych, z wykorzystaniem konwencjonalnych popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla w elektrowniach oraz odpadowego szkła z panelów telewizyjnych, szkła okiennego oraz laboratoryjnego i stosuje się np. 50% wagowych odpadowego szkła w mieszaninie z popiołem. Mieszaniny surowców poddaje się spiekaniu w temperaturze 1050°C/1 h.

Znany jest z publikacji F. Andreola i in. pt.: „Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production”, Ceramics International 34 (2008) 1289–1295, sposób otrzymywania materiałów szkło – ceramicznych wykorzystujących mieszaninę stłuczki CRT oraz gliny, prasowanych pod ciśnieniem 30 MPa, a następnie spiekanych w zakresie temperatur 1050–1250°C, przy różnych czasach spiekania. Otrzymane w ten sposób materiały szkło – ceramiczne mają dobre właściwości wytrzymałościowe, jednak zastosowanie w mieszaninie większej niż 10% wagowych ilości stłuczki CRT, powoduje powstanie nowych faz krystalicznych takich jak ortoklaz barowy, co wpływa niekorzystnie na parametry użytkowe tych wyrobów.

Nieoczekiwanie okazało się, że w prosty i tani sposób, wykorzystując inne niż dotąd materiały odpadowe i przy określonych parametrach procesu, można uzyskać gotowy produkt w postaci płytek szkło – krystalicznych, przeznaczonych do stosowania w budownictwie mieszkaniowym, o dobrej wytrzymałości mechanicznej na zginanie oraz niskiej porowatości, jak również wysokiej odporności na ścieranie.

Sposób wytwarzania płytek szkło – krystalicznych z wykorzystaniem odpadowej stłuczki kineskopowej CRT, polega na rozdrobnieniu i zmieszaniu składników zestawu surowcowego, a następnie poddaniu mieszanki procesowi formowania, suszenia i obróbki termicznej. Istotą rozwiązania jest to, że zestaw surowcowy składający się z 30–70% wagowych stłuczki kineskopowej CRT oraz 30–70% wagowych popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla w kotłach energetycznych z paleniskiem fluidalnym po zmieszaniu poddaje się formowaniu pod ciśnieniem 50–100 kN, suszeniu, a w końcowym etapie obróbce termicznej w temperaturze 700–900°C przez okres 1–5 godzin.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie wyrobu łączącego w sobie dobrą wytrzymałość mechaniczną na zginanie oraz niską porowatość, jak również wysoką odporność na ścieranie (V klasa). Za wzrost wytrzymałości materiału odpowiedzialna jest faza krystaliczna wollastonitu, która powstaje dzięki obecności w popiołach pochodzących ze spalania węgla w kotłach fluidalnych dużej zawartości aktywnego tlenu wapniowego i metakaolinitu.

Także obecność anortytu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) i nefelinu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne otrzymanego wyrobu. Natomiast przeprowadzenie formowania materiału pod ciśnieniem zapewnia dobry kontakt między ziarnami surowców, dzięki czemu proces spiekania ogranicza ulatnianie się składników gazowych. Dodatkową zaletą otrzymanych materiałów są niskie koszty prowadzenia procesu i możliwość zagospodarowania materiałów odpadowych, jakie stanowią stłuczka szklana CRT i popioły z kotłów fluidalnych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

Przykład 1

Do 70% wagowych stłuczki kineskopowej CRT dodano 30% wagowych popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla w kotłach energetycznych z paleniskiem fluidalnym i zmielono do uziarnienia poniżej 0,1 mm. Następnie składniki umieszczono w formie i prasowano pod ciśnieniem 100 kN, wysuszono i poddano obróbce termicznej w piecu elektrycznym w temperaturze 850°C przez 3 godziny. Otrzymany materiał w postaci płytki o formacie 10 cm x 10 cm charakteryzował się następującymi parametrami: wytrzymałość na zginanie 17–30 MPa, nasiąkliwość 3,24%, skurcz 7,12%, odporność na ścieranie V klasa. W materiale stwierdzono obecność faz krystalicznych takich jak $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$, $\text{Na}_{0.71}\text{K}_{0.29}\text{AlSi}_3\text{O}_8$, CaSiO_3 .

Przykład 2

Do 60% wagowych stłuczki kineskopowej CRT dodano 40% wagowych popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla w kotłach energetycznych z paleniskiem fluidalnym i zmielono do uziarnienia

poniżej 0,1 mm. Następnie składniki umieszczono w formie i prasowano pod ciśnieniem 100 kN, wysuszono i poddano jednostopniowej obróbce termicznej w piecu elektrycznym w temperaturze 900°C przez 1 godzinę. Otrzymany materiał w postaci płytki o formacie 10 cm x 10 cm, charakteryzował się następującymi parametrami: wytrzymałość na zginanie 17–23 MPa, nasiąkliwość 3,26%, skurcz 7,45%, odporność na ścieranie V klasa. W materiale stwierdzono obecność faz krystalicznych takich jak CaSiO_3 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania płytek szkło – krystalicznych z wykorzystaniem odpadowej stłuczki kineskopowej CRT, polegający na rozdrobnieniu i zmieszaniu składników zestawu surowcowego, a następnie poddaniu mieszanki procesowi formowania, suszenia i obróbki termicznej, **znamienny tym**, że zestaw surowcowy składający się z 30–70% wagowych stłuczki kineskopowej CRT oraz 30–70% wagowych popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla w kotłach energetycznych z paleniskiem fluidalnym, po zmieszaniu poddaje się formowaniu pod ciśnieniem 50–100 kN, suszeniu, a w końcowym etapie obróbce termicznej w temperaturze 700–900°C przez okres 1–5 godzin.