RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232761**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415816**

(22) Data zgłoszenia: **15.01.2016**

(51) Int.Cl.
C04B 33/13 (2006.01)
C04B 33/132 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania płytek klinkierowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.07.2017 BUP 15/17

(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:
MAGDALENA DUDEK, Kraków, PL
MARCIN GAJEK, Kraków, PL
ALICJA RAPACZ-KMITA, Wadowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 232761 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania płytek klinkierowych, przeznaczonych do stosowania na zewnątrz i wewnątrz budynków mieszkalnych i obiektów przemysłowych.

Produkcja płytek ceramicznych stanowi ważną gałąź przemysłu.

Z artykułu D. Stock pt. „World production and consumption of ceramic tiles" dostępnego w Internecie na stronie: http://www.infotile.com/pdfFile/Product/ProductFile/212201414050.pdf wiadomo, że w 2013 roku produkcja płytek ceramicznych na świecie wyniosła 130 min m^2 i obserwuje się jej dalszy wzrost. Jak wynika z raportu Centrum Analiz Branżowych pt. „Rynek płytek ceramicznych w Polsce 2015" dostępnej w Internecie na stronie: *http://cab-badania.pl/index.php/raporty/raporty-gotowe/17-rynek-plytek-ceramicznych-edycja-2015*, łączna wartość produkcji w Polsce utrzymuje się od kilku lat na poziomie 200 min euro. Polska zajmuje trzecią pozycję w produkcji płytek w Europie, tuż za Hiszpanią i Włochami. Również w światowym rankingu producentów płytek ceramicznych Polska plasuje się na wysokim, dziesiątym miejscu.

Płytki klinkierowe są wytwarzane przez większość polskich producentów ceramiki np.: Cerrad Sp. z o.o., Klinkier Przysucha S.A., Paradyż Sp. z o.o., Opoczno I Sp. z o.o., wchodząca w skład grupy kapitałowej firmy Rovese S.A. Płytki klinkierowe znajdują zastosowanie zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz budynków, jednak w zdecydowanej większości stosowane są jako elewacje zewnętrzne budynków, zapewniając dodatkową ochronę termiczną oraz estetyczny wygląd, ze względu na charakterystyczną czerwono-ceglastą barwę. Do podstawowych parametrów decydujących o ich korzystnych właściwościach użytkowych należy mrozoodporność, niska nasiąkliwość wodna, wytrzymałość na zginanie powyżej 30 MPa i odporność chemiczna. Ponadto elewacje klinkierowe nie wymagają wykonywania żadnych zabiegów konserwacyjnych.

Technologia produkcji płytek klinkierowych wymaga użycia surowców charakteryzujących się dobrą spiekalnością, pozwalających na przeprowadzenie szybkiego procesu wypalania. Zwykle wykorzystuje się surowce ilaste w ilości 55–65% wagowych zawierające w swoim składzie związki żelaza, surowce skaleniowe w ilości 25–35% wagowych, piasek kwarcowy w ilości do 10% wagowych oraz dodatki reologiczne ułatwiające proces otrzymywania granulatu, a w późniejszym etapie poprawiające prasowalność materiału. Duża zawartość w surowcach ilastych tlenku żelaza Fe_2O_3 sprzyja procesom spiekania i prowadzi do uzyskania płytek klinkierowych o niskiej nasiąkliwości, a ponadto obniża temperaturę wypalania płytek i dodatkowo nadaje im charakterystyczną czerwono-ceglastą barwę. Wkład surowcowy rozdrabnia się i miesza, a następnie poddaje formowaniu, suszeniu i obróbce termicznej. Długość całego cyklu wypalania wyrobów zwykle nie przekracza 45 minut, przy maksymalnej temperaturze około 1200°C.

Oprócz surowców naturalnych do wytwarzania wyrobów klinkierowych stosowanie są także surowce odpadowe. Na przykład znana jest z opisu patentowego PL 212051 B1 mieszanka ceramiczna na wyroby klinkierowe i kamionkowe, która składa się z 10 do 90% wagowych popiołów lotnych z suchego spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych, przy czym popioły pochodzą z II i/lub III strefy odpylania spalin lub pochodzą z separacji frakcji ziarnowych zawierających co najmniej 50% ziaren mniejszych od 30 μm oraz 90 do 10% wagowych surowca ilastego: gliny lub iłu. Zastosowanie popiołów z II i III strefy odpylania w mieszankach surowcowych pozwala uzyskać tworzywa silnie spieczone w znacznie niższych temperaturach tj. poniżej 1100°C, podczas gdy w tradycyjnych technologiach stosuje się temperatury rzędu 1100–1200°C. Z powstałej mieszanki w zależności od zawartości popiołu wytwarza się wyroby, formując je metodą plastyczną lub metodą półsuchego prasowania.

W zakładach produkujących płytki ceramiczne do składów surowcowych zwykle dodaje się również wtórne odpady przemysłowe w postaci stłuczki ceramicznej, w ilości nie przekraczającej 4% wagowych.

Sposób wytwarzania płytek klinkierowych, podobnie jak w znanych ze stanu techniki rozwiązaniach polega na przygotowaniu zestawu surowcowego zawierającego 55–65% wagowych surowców ilastych, 25–35% wagowych surowców skaleniowych, do 10% wagowych piasku kwarcowego oraz dodatki reologiczne i przemysłowe materiały odpadowe jako uzupełnienie do 100% wagowych zestawu, a następnie rozdrobnieniu i wymieszaniu surowców oraz poddaniu ich kolejno procesom: granulowania, formowania, suszenia i obróbki termicznej w temperaturze 1000–1200°C.

Istota rozwiązania charakteryzuje się tym, że do zestawu surowcowego dodaje się jako materiał odpadowy lub w miejsce części surowców ilastych i/lub skaleniowych 1–20% wagowych pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej

zawierającej 12–40% wagowych Fe_2O_3, 20–24% wagowych CaO, 10–15% wagowych Al_2O_3, 7–13% wagowych SO_3, 6–10% wagowych SiO_2, 8–13% wagowych MgO, do 5% wagowych Na_2O, do 3% wagowych K_2O, do 0,5% wagowego P_2O_5 oraz do 0,5% wagowego BaO. Wielkości cząstek pozostałości mineralnej wynosi od 100 do 1000 nm. Paliwo stałe jest w postaci mieszaniny składającej się z 85–95% wagowych sproszkowanego węgla kamiennego i 5–15% wagowych katalizatora Fe_2O_3.

Płytki klinkierowe wytworzone sposobem według wynalazku, spełniają wymogi normy PN-EN 14411:2013-04 i są zaklasyfikowane do grupy BIb (0,5% < E < 3%). Z tego względu mogą być z powodzeniem stosowane jako trwałe i odporne na działanie czynników atmosferycznych płytki elewacyjne i podłogowe. Co więcej, charakteryzują się one wyższą o 15–20% wytrzymałością na zginanie w stosunku do płytek wytworzonych z naturalnych surowców. Jest to spowodowane zwiększoną zawartością w zestawie surowcowym Fe_2O_3, co jest konsekwencją wprowadzenia surowca odpadowego w postaci pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej, która zawiera Fe_2O_3 w ilości 12–40% wagowych. Fe_2O_3 jest bardzo dobrym katalizatorem reakcji elektrochemicznego utleniania i korzystnie dodaje się go do paliwa stałego, takiego jak sproszkowany węgiel kamienny, ponieważ powoduje wzrost gęstości prądu oraz mocy czerpanych z generatora. Z literatury branżowej m.in. P. Wyszomirski, K. Galos: „Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej", Materiały Ceramiczne 59(3), s. 102–110 wiadomo, że w surowcach naturalnych ilość Fe_2O_3 jest zdecydowanie mniejsza i zawiera się w przedziale 6–11% wagowych.

Zwiększona zawartość w zestawie surowcowym Fe_2O_3 oraz nanometryczne rozmiary cząstek pozostałości mineralnej poprawiają także spiekalność płytek klinkierowych, a tym samym wpływają na obniżenie ich porowatości, a ponadto nadaje płytkom charakterystyczną czerwono-ceglastą barwę, tak samo jak naturalne surowce. Z kolei zawartość tlenków alkalicznych w ilości do 5% wagowych Na_2O i do 3% wagowych K_2O, umożliwia obniżenie temperatury wypalania płytek klinkierowych, co jest korzystne z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego. Zarówno Fe_2O_3, jak i tlenki alkaliczne przyczyniają się do powstania większej ilości fazy ciekłej podczas wypalania w niższych temperaturach i powodują lepsze zagęszczenie masy, a w konsekwencji wpływają na poprawę wytrzymałości mechanicznej płytek klinkierowych.

Dodatkową zaletą zastosowania sposobu według niniejszego wynalazku jest zagospodarowanie pozostałości mineralnej stanowiącej odpad z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej. Przewiduje się, że w najbliższych latach generatory takie jak np. ogniwa paliwowe bezpośrednio zasilane stałym węglem, ze względu na swoją wysoką sprawność zostaną wykorzystane w układach skojarzonego wytwarzania energii elektrycznej i ciepła (ang. combined power and heating – CHP). Docelową grupą odbiorców tych urządzeń będą właściciele małych i średnich domów oraz małych obiektów biurowych.

Wynalazek objaśniono poniżej w szczegółowych przykładach jego realizacji.

P r z y k ł a d 1

Przygotowano następujący zestaw surowcowy:

– 56,6% wagowych surowców ilastych
– 31,8% wagowych surowców skaleniowych
– 3,8% wagowych piasku kwarcowego
– 3,8% wagowych stłuczki ceramicznej
– 4,0% wagowych pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej zawierającej: 22% wagowych Fe_2O_3, 24% wagowych CaO, 12% wagowych Al_2O_3, 13% wagowych SO_3, 10% SiO_2, 10% wagowych MgO, 5% wagowych Na_2O, 3% wagowe K_2O, 0,5% wagowych P_2O_5 i 0,5% wagowych BaO. Średnia wielkość cząstek pozostałości mineralnej wynosiła około 320 nm.

Pozostałość mineralną uzyskano przez elektrochemiczne utlenianie w temperaturze 800°C paliwa stałego w postaci mieszaniny 85% wagowych sproszkowanego węgla kamiennego o powierzchni właściwej 16 m^2/g i zawartości 85% wagowych węgla pierwiastkowego oraz 15% wagowych katalizatora Fe_2O_3.

Wszystkie surowce zmielono i wymieszano. Mielenie odbywało się na mokro w młynach kulowych przez 20 godz. Po uzyskaniu stopnia przemiału w przedziale 4–7% pozostałości na sicie 0,063 mm masę przez sita wibracyjne podano do zbiorników z mieszadłami, gdzie homogenizowano ją przez 12 godz. Następnie gęstwę masy skierowano do suszarni rozpyłowej, gdzie przy pomocy dysz rozpylono ją na drobne krople, a następnie suszono w przeciwprądzie do gorących gazów wylotowych. Po oddzieleniu suchego produktu od spalin uzyskano granulat o wilgotności około 4%, o kulistych ziarnach i następującym

średnim rozkładzie granul: 1% granul powyżej 600 μm, 9% granul w zakresie 600–425 μm, 10% granul w zakresie 425–300 μm, 42% granul w zakresie 300–250 μm, 17% granul w zakresie 250–180 μm, 14% granul w zakresie 180–125 μm i 7% granul poniżej 125 μm. Granulat leżakowano w silosach przez 30 godz., a następnie zaprasowano w płytki o wymiarach 10 x 30 cm pod ciśnieniem 34 MPa, które następnie suszono przez 4 godz. w temperaturze 110°C do wilgotności poniżej 0,5%. W końcowym etapie płytki wypalano w piecach rolkowych w cyklu 40-minutowym, w temperaturze 1160°C.

Otrzymane płytki charakteryzowały się następującymi właściwościami użytkowymi:

– nasiąkliwość: poniżej 2,5%

– wytrzymałość na zginanie: 43,8 ± 0,6 MPa (dla płytek bez dodatku pozostałości mineralnej: 38,2 ± 0,8 MPa).

Płytki wykazywały czerwono-ceglastą barwę.

P r z y k ł a d 2

Przygotowano następujący zestaw surowcowy:

– 58% wagowych surowców ilastych

– 28% wagowych surowców skaleniowych

– 4% wagowych piasku kwarcowego

– 10% wagowych pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej o składzie jak w przykładzie 1.

Pozostałość mineralną uzyskano przez elektrochemiczne utlenianie w temperaturze 800°C paliwa stałego w postaci mieszaniny 90% wagowych sproszkowanego węgla kamiennego o powierzchni właściwej 17 m^2/g i zawartości 80% wagowych węgla pierwiastkowego oraz 10% wagowych katalizatora Fe_2O_3.

Płytki wytworzone jak w przykładzie 1 charakteryzowały się następującymi właściwościami użytkowymi:

– nasiąkliwość: poniżej 2,5%

– wytrzymałość na zginanie: 46,7 ± 0,8 MPa (dla płytek bez dodatku pozostałości mineralnej: 38,2 ± 0,8 MPa).

Płytki wykazywały czerwono-ceglastą barwę.

P r z y k ł ad 3

Przygotowano następujący zestaw surowcowy:

– 56% wagowych surowców ilastych

– 24% wagowe surowców skaleniowych

– 4% wagowe piasku kwarcowego

– 16% wagowych pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej o składzie jak w przykładzie 1.

Pozostałość mineralną uzyskano przez elektrochemiczne utlenianie w temperaturze 800°C paliwa stałego w postaci mieszaniny 85% wagowych sproszkowanego węgla kamiennego o powierzchni właściwej 16 m^2/g i zawartości 80% wagowych węgla pierwiastkowego oraz 15% wagowych katalizatora Fe_2O_3.

Płytki wytworzone jak w przykładzie 1 charakteryzowały się następującymi właściwościami użytkowymi:

– nasiąkliwość: poniżej 2,5%

– wytrzymałość na zginanie: 48,0 ± 0,3 MPa (dla płytek bez dodatku pozostałości mineralnej: 38,2 ± 0,8 MPa).

Płytki wykazywały czerwono-ceglastą barwę.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania płytek klinkierowych, polegający na przygotowaniu zestawu surowcowego zawierającego 55–65% wagowych surowców ilastych, 25–35% wagowych surowców skaleniowych, do 10% wagowych piasku kwarcowego oraz dodatki reologiczne i przemysłowe materiały odpadowe jako uzupełnienie do 100% wagowych zestawu, a następnie rozdrobnieniu i wymieszaniu surowców oraz poddaniu ich kolejno procesom: granulowania, formowania, suszenia i obróbki termicznej w temperaturze 1000–1200°C, **znamienny tym**, że do zestawu surowcowego dodaje się jako materiał odpadowy lub w miejsce części surowców ilastych i/lub

skaleniowych 1–20% wagowych pozostałości mineralnej z procesu elektrochemicznego utleniania paliwa stałego w generatorach energii elektrycznej zawierającej 12–40% wagowych Fe_2O_3, 20–24% wagowych CaO, 10–15% wagowych Al_2O_3, 7–13% wagowych SO_3, 6–10% wagowych SiO_2, 8–13% wagowych MgO, do 5% wagowych Na_2O, do 3% wagowych K_2O, do 0,5% wagowego P_2O_5 oraz do 0,5% wagowego BaO, a średnia wielkości cząstek pozostałości mineralnej wynosi od 100 do 1000 nm, przy czym paliwo stałe jest w postaci mieszaniny składającej się z 85–95% wagowych sproszkowanego węgla kamiennego i 5–15% wagowych katalizatora Fe_2O_3.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)