

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237409**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424843**

(51) Int.Cl.
C04B 33/14 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **12.03.2018**

(54) **Zastosowanie odpadów z obróbki mechanicznej stali chromowych
do modyfikacji barwy tworzyw ceramicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.09.2019 BUP 20/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.04.2021 WUP 08/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWELINA KŁOSEK-WAWRZYN, Kraków, PL
PAWEŁ MURZYN, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Elżbieta Postolek

PL 237409 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie odpadów z obróbki mechanicznej stali chromowych do modyfikacji barwy, a zwłaszcza jej nasycenia i jasności, tworzyw ceramicznych otrzymanych przez wypalenie mas wytworzonych z surowców ilastych. Masy te są przeznaczone do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej do zastosowania zewnątrz i/lub wewnątrz budynków, głównie w postaci ceramicznych elementów murowych, okładzinowych lub pokryć dachowych.

Odpowiednią barwę tworzyw ceramicznych można uzyskać przez barwienie masy, szkliwienie, angobowanie lub malowanie farbami ceramicznymi. Aby uzyskać efekt jednolitej barwy w całej objętości do masy ceramicznej dodaje się pigmentów, którymi są naturalnie zabarwione tlenki np. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , MnO , CaO , Y_2O_3 lub związki mieszane np. spinele, tytaniany, cyrkoniany, granaty. Warunkiem uzyskania jednolitej barwy przy użyciu pigmentów ceramicznych jest stosowanie ich odpowiedniej ilości oraz dokładne rozdrobnienie i wymieszanie z masą. Zbyt duże rozdrobnienie pigmentu może prowadzić do jego przereagowania ze składnikami masy ceramicznej lub rozpuszczenia w fazie ciekłej powstającej podczas wypalania, a zbyt duże ziarna pigmentu zmniejszają intensywność barwy, przy czym korzystne jest, aby ziarna pigmentu mieściły się w zakresie 1–10 μm .

Znane są z publikacji Ma, G., Garbers-Craig, A. M. „A review on the characteristics, formation mechanisms and treatment processes of Cr (VI)-containing pyrometallurgical wastes”, The Journal-South African Institute of Mining and Metallurgy, 106.11, 2006, 753 oraz Zhu, Renbo, et al. „Ceramic tiles with black pigment made from stainless steel plant dust: Physical properties and long-term leaching behavior of heavy metals”, Journal of the Air & Waste Management Association 66.4, 2016, 402–411, sposoby barwienia tworzyw ceramicznych w postaci płytek ceramicznych za pomocą pigmentów wytworzonych z odpadowych pyłów z pieców stalowniczych, które zawierają masowo: do 53,50% Fe, 16,5% Cr i 5,42% Ni dodatkowo wzbogacanych Cr_2O_3 spiekanych w temperaturze 1200°C. Uzyskany pigment jest mielony i dodawany w formie proszku do masy ceramicznej w ilości 8% masowych. Z masy jej formowane są kształtki, które są następnie wypalane, a w wyniku tych działań uzyskuje się tworzywo o barwie czarnej. Stosowane są również pigmenty zawierające żelazo i chrom w postaci spinelu żelazowo-chromowego syntetyzowanego z Fe_2O_3 i Cr_2O_3 w temperaturze powyżej 1000°C.

Ponadto znany jest z publikacji Belgin T., Turan S. „Black ceramic pigments for porcelain tile bodies produced with chromite ores and iron oxide waste”, Journal of Ceramic Processing Research 12.4, 2011, 462–467 sposób wytwarzania pigmentów ceramicznych z rud chromitowych w ilości 30–100% masowych zmieszanych z odpadem bogatym w Fe_2O_3 w ilości 0–70% masowych pochodzącym z walcowania stali, po ich uprzednim zmieleniu na mokro, a następnie kalcynacji w temperaturze 1100–1300°C przez 5 godzin. Otrzymany spiek mieli się i dodaje w ilości 3% masowych do porcelanowej masy ceramicznej uzyskując czarny kolor.

Celem wynalazku jest zastosowanie odpadów pochodzących z obróbki mechanicznej stali chromowych otrzymywanych na drodze szlifowania, ścierania lub skrawania elementów do modyfikacji nasycenia i jasności barwy tworzyw ceramicznych.

Istotę wynalazku stanowi zastosowanie odpadów z obróbki mechanicznej stali chromowych do modyfikacji barwy tworzyw ceramicznych poprzez wprowadzenie tego odpadu do masy ceramicznej zawierającej surowce ilaste, przy czym odpad zawiera w swoim składzie 60–90% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 μm do 600 μm oraz 10–40% masowych ścierniwa, przy czym zawartość żelaza w suchym odpadzie wynosi co najmniej 45% masowych zawierających w swoim składzie 60–90% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 μm do 600 μm oraz 10–40% masowych ścierniwa, przy czym zawartość żelaza w suchym odpadzie wynosi co najmniej 45% masowych.

Korzystnie jako ścierniwo stosuje się korund.

Odpady z obróbki mechanicznej stali chromowych wprowadza się do masy ceramicznej w ilości 10–30% masowych w stosunku do ilości jej suchych składników.

Zastosowanie odpadów z obróbki mechanicznej stali chromowych umożliwia modyfikację barwy tworzyw ceramicznych w zakresie jej nasycenia i jasności z zachowaniem cech użytkowych. Pozwala także na utylizację bezużytecznego materiału odpadowego jako taniego substytutu kosztownych pigmentów ceramicznych.

Przykład I. Z masy ceramicznej zawierającej 10% wapnistej w ilości 90% masowych, odpad ze szlifowania elementów wykonanych ze stali chromowej w ilości 10% masowych oraz wodę w ilości 24%

masowych w stosunku do ilości suchych składników uformowano kształtki, które suszono w temperaturze 105°C, a następnie wypalono w temperaturze 950°C uzyskując tworzywo ceramiczne. Zastosowany odpad zawierał w swoim składzie 70% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 µm do 600 µm oraz 30% masowych ścierniwa w postaci korundu, przy czym ilość żelaza wynosi 58% masowych.

W tabeli 1 przedstawiono parametry barwy i wytrzymałości na ściskanie tworzywa ceramicznego z dodatkiem i bez dodatku odpadu.

Tabela 1

Tworzywo	Przestrzeń barwna									Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
	HSV			RGB			L*a*b			
	H	S	V	R	G	B	L	a	b	
z dodatkiem 10% odpadów	22	68	80	105	84	61	38	6	17	50
bez dodatku odpadów	19	85	126	176	131	92	59	14	28	50

gdzie:

H – odcień, S – nasycenie, V – Jasność, R – czerwony, G – zielony, B – niebieski, L – jasność (luminancja), a – przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, b – udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie.

W wyniku zastosowania odpadu nastąpiła zmiana barwy głównie w zakresie jej nasycenia i jasności, a nie tak jak w przypadku istniejących i stosowanych dotychczas pigmentów tylko w zakresie jej odcienia.

Przykład II. Z masy ceramicznej zawierającej 70% masowych, odpady ze szlifowania elementów wykonanych ze stali chromowej w ilości 30% masowych oraz wodę w ilości 27% masowych w stosunku do ilości suchych składników uformowano kształtki, które suszono w temperaturze 105°C, a następnie wypalono w temperaturze 950°C uzyskując tworzywo ceramiczne. Zastosowany odpad zawierał w swoim składzie 70% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 µm do 600 µm oraz 30% masowych ścierniwa w postaci korundu, przy czym ilość żelaza wynosi 58% masowych.

W tabeli 2 przedstawiono parametry barwy i wytrzymałości na ściskanie tworzywa ceramicznego z dodatkiem i bez dodatku odpadów.

Tabela 2

Tworzywo	Przestrzeń barwna									Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
	HSV			RGB			L*a*b			
	H	S	V	R	G	B	L	a	b	
z dodatkiem 30% odpadów	24	84	55	75	58	35	26	5	17	55
bez dodatku odpadów	19	85	126	176	131	92	59	14	28	50

gdzie:

H – odcień, S – nasycenie, V – Jasność, R – czerwony, G – zielony, B – niebieski, L – jasność (luminancja), a – przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, b – udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie.

W wyniku zastosowania odpadu nastąpiła zmiana barwy głównie w zakresie jej nasycenia i jasności, a nie tak jak w przypadku istniejących i stosowanych dotychczas pigmentów tylko w zakresie jej odcienia.

Przykład III. Z masy ceramicznej zawierającej 90% masowych, odpadów ze szlifowania elementów wykonanych ze stali chromowej w ilości 10% masowych oraz wodę w ilości 20% masowych w stosunku do ilości suchych składników uformowano kształtki, które suszono w temperaturze 105°C, a następnie wypalono w temperaturze 950°C uzyskując tworzywo ceramiczne. Zastosowany odpad zawierał w swoim składzie 70% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 µm do 600 µm oraz 30% masowych ścierniwa w postaci korundu, przy czym ilość żelaza wynosi 58% masowych.

W tabeli 3 przedstawiono parametry barwy i wytrzymałości na ściskanie tworzywa ceramicznego z dodatkiem i bez dodatku odpadów.

Tabela 3

Tworzywo	Przestrzeń barwna									Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
	HSV			RGB			L*a*b			
	H	S	V	R	G	B	L	a	b	
z dodatkiem 10% odpadów	13	107	76	125	72	45	37	21	26	50
bez dodatku odpadów	14	119	105	167	93	52	48	28	37	51

gdzie:

H – odcień, S – nasycenie, V – Jasność, R – czerwony, G – zielony, B – niebieski, L – jasność (luminancja), a – przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, b – udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie.

W wyniku zastosowania odpadu nastąpiła zmiana barwy głównie w zakresie jej nasycenia i jasności, a nie tak jak w przypadku istniejących i stosowanych dotychczas pigmentów tylko w zakresie jej odcienia.

Przykład IV. Z masy ceramicznej zawierającej 70% masowych, odpadów ze szlifowania elementów wykonanych ze stali chromowej w ilości 30% masowych oraz wodę w ilości 21% masowych w stosunku do ilości suchych składników uformowano kształtki, które suszono w temperaturze 105°C, a następnie wypalono w temperaturze 950°C uzyskując tworzywo ceramiczne. Zastosowany odpad zawierał w swoim składzie 70% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 µm do 600 µm oraz 30% masowych ścierniwa w postaci korundu, przy czym ilość żelaza wynosi 58% masowych.

W tabeli 4 przedstawiono parametry barwy i wytrzymałości na ściskanie tworzywa ceramicznego z dodatkiem i bez dodatku odpadów.

Tabela 4

Tworzywo	Przestrzeń barwna									Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
	HSV			RGB			L*a*b			
	H	S	V	R	G	B	L	a	b	
z dodatkiem 30% odpadów	15	138	62	98	55	27	28	18	26	47
bez dodatku odpadów	14	119	105	167	94	56	48	28	37	51

gdzie:

H – odcień, S – nasycenie, V – Jasność, R – czerwony, G – zielony, B – niebieski, L – jasność (luminancja), a – przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej w analizowanej barwie, b – udział barwy niebieskiej lub żółtej w analizowanej barwie.

W wyniku zastosowania odpadu nastąpiła zmiana barwy głównie w zakresie jej nasycenia i jasności, a nie tak jak w przypadku istniejących i stosowanych dotychczas pigmentów tylko w zakresie jej odcienia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie odpadów z obróbki mechanicznej stali chromowych do modyfikacji barwy tworzyw ceramicznych poprzez wprowadzenie tego odpadu do masy ceramicznej zawierającej surowce ilaste, przy czym odpad zawiera w swoim składzie 60–90% masowych mieszaniny stopowej metalicznego żelaza i chromu w formie mikrowłókien oraz mikrowiórów o długości od 10 μm do 600 μm oraz 10–40% masowych ścierniwa, przy czym zawartość żelaza w suchym odpadzie wynosi co najmniej 45% masowych.
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako ścierniwo stosuje się korund.
3. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że odpady z obróbki mechanicznej stali chromowych wprowadza się do masy ceramicznej w ilości 10–30% masowych w stosunku do ilości jej suchych składników.