



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **305278**

(51) IntCl⁶:
C22B 1/243

(22) Data zgłoszenia: **30.09.1994**

czytelna
060194

(54)

Sposób wytwarzania brykietów mineralnych

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:
01.04.1996 BUP 07/96

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.1998 WUP 11/98

(73)

Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL
Biuro Studiów, Projektów i Realizacji Inwestycji "BIPROKWAS" Spółka z o.o., Gliwice, PL
Polsko-Amerykańska Spółka Techniczno-Handlowa z o.o. "CONCORDIA", Zabrze, PL
Mianowski Andrzej, Gliwice, PL

(72)

Twórcy wynalazku:
Andrzej Mianowski, Gliwice, PL
Franciszek Legierski, Gliwice, PL
Miroslaw Sekuła, Zabrze, PL
Tomasz Radko, Gliwice, PL
Zygmunt Tkocz, Gliwice, PL

(74)

Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57)

1. Sposób wytwarzania brykietów mineralnych z rozdrobnionych surowców mineralnych, zwłaszcza z odpadów bazaltowych, popiołów lotnych lub ich mieszanin, koncentratów metali przy użyciu do 15% masowych lepiszcza zawierającego wodę, **znamienny tym**, że surowce mineralne miesza się z lepiszczem o module $M=1$ do 3, a korzystnie około 2, przy czym lepiszcze wytwarza się przez dodanie do gorącego lub wrzącego roztworu wodorotlenku sodowego i/lub potasowego, amorficznej krzemionki o wysokiej aktywności pucolanowej lub jej nośników, zawierających co najmniej jej 85% masowych, z zachowaniem proporcji odpowiednio na jeden mol wodorotlenku dozuje się 0,5 mola do 1,5 mola 100% amorficznej krzemionki, a korzystnie 1 mol, a mieszaninę przed brykietowaniem sezonuje się lub suszy.

Sposób wytwarzania brykietów mineralnych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania brykietów mineralnych z rozdrobnionych surowców mineralnych, zwłaszcza z odpadów bazaltowych, popiołów lotnych lub ich mieszanin, koncentratów metali przy użyciu do 15% masowych lepiszcza zawierającego wodę, **znamienny tym**, że surowce mineralne miesza się z lepiszczem o module $M=1$ do 3, a korzystnie około 2, przy czym lepiszcze wytwarza się przez dodanie do gorącego lub wrzącego roztworu wodorotlenku sodowego i/lub potasowego, amorficznej krzemionki o wysokiej aktywności pucolanowej lub jej nośników, zawierających co najmniej jej 85% masowych, z zachowaniem proporcji odpowiednio na jeden mol wodorotlenku dozjuje się 0,5 mola do 1,5 mola 100% amorficznej krzemionki, a korzystnie 1 mol, a mieszaninę przed brykietowaniem sezonuje się lub suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę sezonuje się przez pozostawienie jej w temperaturze pokojowej przez okres co najmniej 6 godzin, a korzystnie od 24 godzin, przez rozłożenie jej w cienkiej warstwie lub przez przeniesienie do zbiornika.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę suszy się do zawartości końcowej wilgoci 3-7% wagowych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania brykietów mineralnych z rozdrobnionych surowców mineralnych, zwłaszcza z odpadów bazaltowych, popiołów lotnych lub ich mieszanin, koncentratów metali.

Rozwój wielu procesów przetwórczych przemysłu wydobywczego oraz mineralogicznego, spowodował powstawanie poważnej ilości rozdrobnionych materiałów o wysokich walorach użytkowych, które muszą być scalane w większe formy geometryczne. Najczęściej i najchętniej dąży się do ich brykietowania, przy użyciu lepiszcz o różnych składach chemicznych, a więc o własnościach wielofunkcyjnych, zapewniających odpowiednie walory mechaniczne, termiczne, plastyczne wytwarzanym brykietom. Przez ten fakt koszt wytwarzania lepiszcza staje się coraz większy, kompensujący ewentualne efekty ekonomiczne, jakie mogą pojawić się w przypadku wykorzystania brykietów w dalszych procesach.

Znany jest z polskich opisów patentowych nr 143 165 oraz nr 152 879 sposób wytwarzania brykietów z surowców mineralnych, zwłaszcza z odpadów bazaltowych, gdzie jako lepiszcze stosuje się mieszaninę gliny (ilu miocenińskiego) i modyfikowanej smoły koksowniczej przy pomocy bezwodników kwasu ftalowego lub wapna hydratyzowanego. Jak wykazały próby ich topienia w procesie szybowym, pomimo bardzo dobrych ich własności mechanicznych i termomechanicznych, dodatek 5-10% masowych modyfikowanej smoły koksowniczej powoduje wzrost emisji substancji smolistych.

W ostatnim okresie obserwuje się ogromne zainteresowanie nowymi lepiszczami, które przeznaczone są do brykietowania również drobnoziarnistych paliw, takich jak: lignosulfonian amonowy, wapniowy (lub inny), polimery, żywice np. mocznikowo lub fenolowo-formaldehadowa, melasa, krochmale, dekstryna korzystnie z niewielkim dodatkiem wodorotlenku wapniowego itd. W przypadku brykietowania surowców miedzionośnych znany jest sposób z polskich opisów patentowych (zgłoszenia P-292 724 i P-295 740), w których jako lepiszcze stosuje się zhydrolizowane surowce skrobiowe, otrzymane w wyniku reakcji w środowisku alkalicznym (wodorotlenku sodowego) z dodatkiem utleniacza, zwłaszcza wody utlenionej, z ewentualnymi mikrododatkami.

Na ogół zachodzi potrzeba stosowania do 10% masowych lepiszcza, co poważnie zwiększa koszt wytworzenia brykietów, a przy zmniejszonym udziale spoiwa gwałtownie obniża się początkowa wytrzymałość brykietów, w chwili ich wytworzenia. Stwierdzono również, że

lepiszcza oparte na materiałach skrobiowych, tracą z czasem wytrzymałość z powodu procesów rozkładczych przebiegających również przy udziale bakterii. Zasadniczą jednak wadą lepiszcza pochodzenia organicznego jest ich emisyjność w procesie topnienia, z powodu zawartości części lotnych lub dymienia. Niejednokrotnie w emisji tej stwierdza się obecność wielu substancji toksycznych typu dioksyn, formaldehydu, fenolu czy chociażby tlenku węgla.

Sposób wytwarzania brykietów mineralnych według wynalazku polega na tym, że surowce mineralne miesza się z 15% masowymi lepiszcza zawierającego wodę. Lepiszczce o module $M=1$ do 3, a korzystnie około 2, wytwarza się przez dodanie do gorącego lub wrzącego roztworu wodorotlenku sodowego i/lub potasowego, amorficznej krzemionki o wysokiej aktywności pucolanowej lub jej nośników, zawierających co najmniej jej 85% masowych, z zachowaniem proporcji odpowiednio na jeden mol wodorotlenku dozuje się 0,5 mola do 1,5 mola 100% amorficznej krzemionki, a korzystnie 1 mol. Mieszaninę przed brykietowaniem sezonuje się lub suszy.

Moduł $M=SiO_2/Na_2O$ lub K_2O wyznacza się jako stosunek molowy krzemionki do tlenków alkalicznych sodowych lub potasowych i określa się go doświadczalnie (po sporządzeniu lepiszcza).

W sposobie według wynalazku ważny jest udział wody, który zależy jest od dwóch czynników: założonego modułu M oraz czasu liczonego od chwili wytworzenia lepiszcza do momentu zmieszania go z surowcem mineralnym.

W przypadku modułu $M=1$ i praktycznie szybkiego wykorzystania lepiszcza, można sporządzać go do udziału około 35% masowych wody.

Przy wyższych modułach i przechowywaniu go, doświadczalnie stwierdzono bezpieczną zawartość wody na poziomie 48-55% masowych.

Korzystne dla procesu jest jednak stosowanie lepiszcza o module około $M=2$ i udziale wody do 50% masowych. Nadmiar wody usuwa się przez odparowanie. Mieszaninę surowców mineralnych z lepiszczem przed brykietowaniem sezonuje się lub suszy. Sezonowanie polega na pozostawieniu jej w temperaturze pokojowej przez okres co najmniej 6 godzin, a korzystnie do 24 godzin, przez rozłożenie mieszaniny w cienkiej warstwie lub przez przeniesienie jej do zbiornika. Z kolei suszenie przeprowadza się w sposób dowolnie doprowadzający ciepło, tak, aby końcowa zawartość wody wynosiła 3-7% masowych. Korzystnym jest bezpośrednie suszenie spalinami, zwłaszcza bogatymi w dwutlenek węgla. Wszystkie te czynności, prócz eliminacji wody w mieszaninie w większym lub mniejszym stopniu początkują wydzielanie się reaktywnej koloidalnej krzemionki, przyspieszając tym samym czas wiązania ziarn mineralnych.

Podstawowe własności surowców mineralnych zawiera tabela 1.

Tabela 1

Surowce mineralne	Zawartość wilgoci (% mas.)	Skład ziarnowy (% mas./mm)						
		>10	5-10	3-5	2-3	1-2	0,5-1	<0,5
odpad bazaltowy	6,0	0	0	4,5	8,7	19,2	21,6	46,0
popiół lotny (z elektrowni)	2,0	0	0	0	0	0	2,0	98,0 (w tym 69% ziarn pon. 0,1 mm)
koncentrat miedziowy (zawartość 21,1% mas. miedzi)	7,4	0	13,8 granule	9,0	8,5	10,8	6,5	51,4

P r z y k ł a d I. Sporządzono lepiszcze przez dodanie do wrzącego roztworu, w którym rozpuszczono 2 mole $NaOH$ w 180 cm^3 wody, pyłu krzemionkowego o aktywności pucolanowej 93,8% zawierającego 2 mole amorficznej krzemionki i odparowano nadmiar wody do jej udziału 40% masowych. Doświadczalnie wyznaczony moduł wyniósł $M=1,93$ (teoretycznie $M=2$). Go-

racę lepiszcze w ilości 10% masowych zmieszano z odpadem bazaltowym o składzie ziarnowym i wilgotności przedstawionych w tabeli 1, dobrze wymieszano i całość podzielono na dwie części:

a) jedną część pozostawiono na okres 20 godzin w otwartym pojemniku i mieszaninę zawierającą 6,0% masowych wilgoci zbrykietowano w laboratoryjnej prasie hydraulicznej. Oznaczono wytrzymałość brykietów: 20 zrzutów jednostkowych z wysokości 2 m na stalową płytę.

b) drugą część wysuszono bezpośrednio spalinami do udziału wilgoci 4,7% masowych i zbrykietowano jak poprzednio. Wytrzymałość: ponad 30 zrzutów jednostkowych z wysokości 2 m na stalową płytę.

P r z y k ł a d II. Osad krzemionkowy wysuszono i rozdrobniono oraz oznaczono jego aktywność pucolanową równą 94,8% i wprowadzono go porcjami, w ilości zawierającej 1 mol amorficznej krzemionki do gorącego roztworu NaOH, sporządzonego z 0.5 mola w 120 cm³ wody. Wyznaczony doświadczalnie moduł $M=1,05$ wyniósł (teoretycznie) $M=1$. Zastosowano udział 15% masowych lepiszcza w stosunku do popiołu lotnego (tabela 1) i po dokładnym zhomogenizowaniu mieszaniny wysuszono ją do zawartości wilgoci 3,2% masowych i zbrykietowano jak poprzednio. Wytrzymałość: 25 zrzutów jednostkowych z wysokości 2 m na stalową płytę.

P r z y k ł a d III. Przygotowano lepiszcze jak w przykładzie I, stosując proporcje: pył krzemionkowy o aktywności pucolanowej 93,8% - 1920 g, NaOH - 1200 g, woda - 4150 cm³ i po odparowaniu - 3345 cm³, tj. o udziale wody 51,7% masowych i pozostawiono w zamkniętym pojemniku na okres 1 miesiąca. Oznaczono moduł $M=2,08$ (teoretycznie: $M=2$) oraz gęstość $d=1,54$ g/cm³ (w temperaturze pokojowej). Koncentrat miedziowy (tabela 1) zmieszano z lepiszczem w proporcji 10% masowych lepiszcza i wysuszono do zawartości wilgoci 4,1% masowych. Zbrykietowano jak poprzednio - wytrzymałość 13 zrzutów jednostkowych z wysokości 2 m. W tym przypadku dla warunków przemysłowych wystarczająca wytrzymałość wynosi 6 x 2 m.