



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 12 21 (P. 251 116)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 88 05 31

Int. Cl⁴

C03B 37/00
C03C 13/00

Twórcy wynalazku: Romuald Pałubicki, Mariusz Brzeziński, Rudolf Cieslar, Stefan Janik, Andrzej Mianowski, Jarosław Polański, Piotr Wasilewski, Jacek Zawistowski, Henryk Zieliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice, Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Izolacji Budowlanej, Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania wełny mineralnej w piecu szybowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wełny mineralnej w piecu szybowym. Znane procesy wytwarzania wełny mineralnej w piecu szybowym polegają na stopieniu w temperaturze rzędu 1600°C podstawowego surowca topliwego bazaltu w ilości około 80% masowych, stosując jako paliwo koks (odlewniczy) w ilości około 20%. Prócz podstawowego surowca stosowane są domieszki mineralne o określonej granulacji, dostosowanej do wymiarów podstawowego wsadu do wytwarzania wełny mineralnej jak odpady powstałe ze wsadu topliwego (bazaltowe, diabazowe, porfirowe), odpady azbestocementowe i azbestowe, gliny, żużle, łupki względnie kawałkowe korygaty jak dolomit, kamień wapienny. Ten sposób korygowania wsadu nie został opanowany w sposób technologicznie niezawodny. Najczęściej dodawany jest tylko żużel wielkopiecowy lub inny.

Zasadniczą wadą tej technologii jest powstanie bardzo dużej ilości odpadów mineralnych oraz koksu niesortymentowego w ilości 20—40% w stosunku do surowców, pochodzących zarówno z procesu topienia — „odpady podpiecowe”, do 80% globalnej ilości odpadów jak i innych wydziałów obróbki włókna mineralnego. Koks pochodzić może zarówno z odsiewania wstępnego przed piecem szybowym jak i z samego procesu topienia. Ponieważ pełna technologia produkcji wełny mineralnej wymaga stosowania w końcowej fazie obróbki dodatków typu żywic fenolowo-farmalde-

2

hydowych (3—8%) odpady takie są poddane szczególnym rygorom składowania, ze względu na możliwość skażenia środowiska naturalnego. Tylko w pewnej części możliwe jest zagospodarowanie odpadów z produkcji wełny mineralnej na drodze odsiewania ziarn grubych i kontrolowane zawracanie do pieca szybowego. W rozwiązaniu tym nie istnieje możliwość recykulacji koksu.

Pewną modyfikacją takiej technologii jest brykietowanie uwzględniające komponowanie odpadów ze wsadu topliwego z wymienionymi już domieszkami mineralnymi oraz popiołami lotnymi, piaskiem lub pylistymi korygatami jak wapno.

Według znanego stanu techniki brykietowanie oparto na lepiszczach hydraulicznych jak mieszaniny o różnym składzie zawierające wysokokrzemiankowe frakcje pyliste (poniżej 100 µm), wapno, szkło wodne, cement lub mieszaniny cementu odpadowego i świeżego z ewentualnym dodatkiem lepiszcza karbo lub petrochemicznego. Brykiety takie nie nadają się praktycznie do procesu topienia w piecu szybowym ze względu na niskie parametry wytrzymałościowe. Ponadto proces brykietowania odpadów ze wsadu topliwego wraz z domieszkami mineralnymi jest bardzo trudny. W przypadku stosowania wolno wiążącego lepiszcza hydraulicznego (np. cementu) wystąpić może efekt związania całej masy brykietów. Z drugiej strony lepiszcza hydrauliczne lub ich kompozycje nie zapewniają brykietom odpowiedniej wytrzy-

małości w temperaturach podwyższonych powyżej 500°C. Stosowanie takich brykietów w piecu szybowym zakłóca proces topienia. Brykiety wytworzone na bazie lepiszcza karbo i petrochemicznych w podwyższonych temperaturach również tracą spoiwość w wyniku gwałtownego oddestylowania lżejszych frakcji lepiszcza, w związku z czym stają się one zdolne do pelzania i blokują przepływ gazów w piecu. Przytoczone problemy technologiczne są przyczyną, dla której znane rozwiązania nie są realizowane w praktyce przemysłowej.

Sposób wytwarzania węgla mineralnej w piecu szybowym według wynalazku polega na ponownym wykorzystaniu odpadów ze wsadu topliwego, mineralnego uzupełnionego ewentualnie o dodatki domieszek mineralnych: azbestocementowych, azbestowych, glin, piasków, żużli, popiołów lotnych, łupków, stłuczki szklanej i/lub korygatów dolomit, kamienia wapiennego, wapna w ilości do 65% masowych, które miesza się z gliną w ilości minimum 15% masowych, modyfikowaną smołą koksowniczą w ilości minimum 5% lecz nie więcej niż 10%. Mieszankę taką rozdrabnia się do uziarnienia 90% ziarn poniżej 3 mm, a korzystnie do 100% poniżej 2 mm i brykietuje się. Możliwe jest też zastosowanie wstępnego zagęszczania i brykietowanie, przy czym materiał niebrykietowany ponownie zawraca się do prasy. Gotowe brykiety pozostawia się przez okres 1–7 dni w atmosferze powietrza i po tym czasie warstwowo wprowadza do pieca szybowego, celem stopienia. Istnieje możliwość stosowania wsadu mieszanego złożonego z podstawowego surowca topliwego oraz brykietów w ilości minimum 10% masowych (na wsad topliwy). Korzystnym jest jednak zwiększenie ilości brykietów nawet do 100%. Po stopieniu lawę mineralną rozwióknia się i wytwarza węgiel mineralną w znany sposób.

Wytwarzanie brykietów wymaga jednak ściśle określonej jakości glin i smoły koksowniczej. Najkorzystniejsze rezultaty uzyskano, stosując jako glinę trzeciorzędowy il mioceniński. Do brykietowania nadają się gliny o niskim stosunku molowym $Al_2O_3/SiO_2 = 0,1–0,2$ i molowej sumie topników powyżej 0,2%. Gliny bardziej szlachetne zbliżone do kaolinowych, bentonitowych charakteryzują się wyższymi temperaturami dehydratacji, a tym samym grupa reakcji następczych: głównie rozpadu sieci bezwodnej i tworzenia nowych faz przebiegać będzie w temperaturach rzędu 900°C i wyższych. W badaniach wykazano, że sam dodatek gliny nie nadaje brykietom odpowiednich własności mechanicznych w temperaturze otoczenia, przez co niemożliwe jest zawracanie takich brykietów do ponownego topienia.

Wysokie walory wytrzymałościowe nadaje brykietom modyfikowana smoła koksownicza. Wprowadzenie dodatku 5–15% smoły koksowniczej (bez modyfikacji) nadaje brykietom pewne własności wytrzymałościowe w temperaturze otoczenia, lecz są one niedostateczne i po tygodniu wytrzymałość na zrzut z wysokości 4–5 m w skali Shatter-Test (ST 40) jest rzędu 30%, przy czym kawałkowa jest równa 0 (STK = 0%). Dopiero modyfikacja smoły koksowniczej umożliwia uzyskanie wytrzy-

małości rzędu 100% wytrzymałości kawałkowej na zrzut, lecz brykiety takie są nadal nieodporne na działanie termicznych sił degradacyjnych. Termoodporność brykiety uzyskająby jedynie po wprowadzeniu niezwykle energochłonnego węzła utwardzania przez koksovanie w inercie. Modyfikację smoły koksowniczej przeprowadza się przez dodatek związków organicznych, nieorganicznych lub ich mieszaninę.

Ze związków organicznych najaktywniejsze są bezwodniki kwasów organicznych (ftalowy, maleinowy i inne), przy czym ilość wynosi do 30% masowych w stosunku do smoły. Może być też stosowana substancja odpadowa zawierająca bezwodniki kwasów organicznych, powstająca w procesie utleniania naftalenu lub oksyleniu. Związki nieorganiczne w formie pylistej, stężonych zawiesin lub roztworów wodnych alkalicznych związków sodowych, potasowych, wapniowych dodaje się w ilości 1–10% masowych w stosunku do smoły. Smolę koksowniczą i modyfikator ogrzewa się do temperatury 80–100°C z mieszaniami. W przypadku stosowania modyfikatorów organicznych konieczne jest utrzymywanie tej temperatury przez okres minimum 1/2 godziny, natomiast dla nieorganicznych — 1/2 do 1 godziny, a następnie gorący roztwór zmodyfikowanej smoły koksowniczej miesza się z pozostałymi składnikami.

Mechanizm działania modyfikatorów nie jest w pełni poznany, najprawdopodobniej bezwodniki kwasów organicznych lub wodorotlenki metali alkalicznych powodują dezaktywację inhibitorów utleniania, czyli związków fenolowych. W okresie dojrzewania brykietów być może łatwiej utlenia się powierzchnia brykietów, co nie wyklucza, że w smole koksowniczej następują też jednocześnie procesy polikondensacji i/lub polimeryzacji. W badaniach laboratoryjnych stwierdzono, że łączny wpływ udziału ilitu i smoły powoduje zharmonizowane działanie wiążące inertny materiał brykietowany albowiem w temperaturze otoczenia modyfikowana smoła koksownicza nadaje bardzo dobre walory wytrzymałościowe (brykiety nie rozpadają się przy zrzucie do zbiornika o wysokości 8 m), a w podwyższonych temperaturach w każdym brykiecie tworzy się warstwa utrudniająca oddestylowanie lekkich składników smoły i powyżej 600–700°C następuje jej skoksowanie i równoczesne tworzenie się czerepu o grubości 3–5 mm. Jest to efekt nieznan, ponieważ uważa się, że dodatek olejów organicznych do spoiw hydraulicznych (glin) obniża ich aktywność wiążącą. W laboratoryjnych badaniach topienia brykietów w atmosferze redukcyjnej i utleniającej stwierdzono, że korzystnym jest dla sposobu według wynalazku, gdy odpady ze wsadu topliwego zawierają odpadowy lub przereagowany koks. W zależności od miejsca pobrania odpadu topliwego ilość koksu waha się 0–15% (przeciętnie 2–5%). Jeżeli więc wsad topliwy przeznaczony do brykietowania nie zawiera koksu lub jest go mało, istnieje możliwość uzupełnienia składu brykietu o koks kawałkowy lub koksik, dodając go przed rozdrobnieniem w ilości takiej, aby łączna ilość paliwa wynosiła około 20%.

W sposobie wytwarzania wełny mineralnej według wynalazku istnieje możliwość wstępnego odśiania odpadu ze wsadu topliwego ewentualnie z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami do uziarnienia powyżej 10–20 mm, rozdrobnienie klasy górnej, a następnie połączenie jej z dolną. Korzystnie jest również wysuszenie odpadu ze wsadu topliwego z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami do zawartości wilgoci 5%, a nawet do stanu powietrzno-suchego. Jeżeli zawartość wilgoci w surowcach istotnie przekracza 10%, czynność ta jest niezbędna.

Sposób według wynalazku posiada ogromne znaczenie praktyczne. Istnieje realna szansa pełnej recyrkulacji powstających odpadów z produkcji wełny mineralnej, których powstawanie w ilości 20–40% masowych jest nieuniknione, przy czym wsad topliwy może być uzupełniony szeregiem innych związków mineralnych oraz paliwem, diametralnie poprawiających jakość włókna mineralnego, w tym poprawę termo- i hydroodporności włókien, własności izolacyjnych, podatności na formowanie płyt. Ponadto eliminuje się źródło emisji fenoli i form aldehydu (z żywicy) do środowiska naturalnego. Jak wykazały przemysłowe próby topienia brykietów w piecu szybowym istnieje też możliwość zwiększenia wydajności linii do produkcji płyt z wełny mineralnej, poprzez wzrost wydajności pieca szybowego ze wsadem częściowo brykietowanym. Sposób według wynalazku umożliwia nie tylko modyfikację jakości włókien mineralnych lub także pełne wykorzystanie dowolnych surowców odpadowych zarówno mineralnych jak i paliw, w tym drogiego koksu (odlewniczego).

Przykład I. Odpad bazaltowy ewentualnie z mieszaniną domieszek mineralnych (tablica I) i/lub korygatami podanymi w tablicy I i II odśiawo powyżej 20 mm. Klasę górną rozdrobniono i połączono z dolną. W przypadku gdy surowiec zawierał ponad 10% wody, materiał ziarnisty wysuszono do zawartości wody podanej w tablicy II. Równocześnie przygotowano zmodyfikowaną smołę koksoowniczą poprzez dodanie odpowiedniej porcji modyfikatora, ogrzewano, stosując mieszanie mechaniczne do temperatury 80–100°C. W przy-

padku stosowania modyfikatorów organicznych temperaturę tę utrzymywano przez 1/2 godziny, natomiast nieorganicznych do 1 godziny. Gorącą smołę dozowano do surowców mineralnych, dodawano il mioceniński i całość skierowano na młyn. Po rozdrobnieniu kompozycję brykietowano w prasie bandażowej, walcowej, stosując 2-krotną recyrkulację. Po 1/2 godziny, po 24 godzinach i po tygodniu oznaczano wskaźniki wytrzymałości przez zrzut na stalową płytę z wysokości 4,5 m (Shatter-Test). W tablicy II podano wskaźniki wytrzymałości kawałkowej (STK, %) oraz wytrzymałości powyżej 40 mm (ST 40%). Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze otoczenia i 800°C oznaczono poprzez ściskanie brykietów surowych oraz poddanych prażeniu pod obciążeniem około 6 kg/brykiet w temperaturze 800°C przez około 5 godzin. Brykiet umieszczano w prasie w ten sposób, że maksymalna powierzchnia przekroju brykietu około 5×6 cm była poprzeczna do kierunku działania siły ściskającej. Brykiety te wykazały pełną przydatność do procesu topienia i rozwiłkowania lawy mineralnej w procesie laboratoryjnego otrzymywania wełny mineralnej ze wsadu zawierającego 100% brykietów.

Przykład II. Brykiety otrzymane według receptury I podanej w tablicy II wytworzono w ilości 5 Mg, stosując prasę bandażową o wydajności nominalnej 0,5 Mg/godz. Po przetransportowaniu brykietów do zakładu wełny mineralnej, brykietami napełniono jeden ze zbiorników dobowych (wysokość przesypu około 8 m), a następnie dozowano je w sposób warstwowy do pieca szybowego wraz z bazaltem i koksem odlewniczym 4:1, przy czym zmieniano udział brykietów w surowcu topliwym w zakresie od 10–20% masowych. Stwierdzono poprawną pracę pieca, wahania ciśnienia powietrza przed piecem mieściły się w normie technologicznej.

Wsad mineralny stopiono, a następnie lawę mineralną rozwiłkono. Po dodaniu do rozwiłkowanej lawy lepszycza wytworzono płyty z wełny mineralnej. Jak stwierdzono brykiety nie uległy destrukcji w trakcie załadunku do pieca. Wydajność linii wełny mineralnej wzrosła o około 5%.

Tablica I
Skład chemiczny wsadu topliwego oraz lepszycza mineralnego w % wagowych

Rodzaj surowca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Pozostałe składniki
odpad bazaltowy	42,6	11,6	10,9	13,1	11,8	10,0
popioły lotne z elektrowni klasycznej	45,8	25,8	18,5	0,7	3,3	6,0
żużel z procesu piecowego	17,0	6,5	5,0	55–60	7,5	4,0–9,0
il mioceniński	61,0	15,0	5,4	4,5	1,8	12,5

Tablica II
Receptury brykietów

Skład brykietu	Wyszczególnienie	Receptury w % wagowych					
		I	III	III	IV	V	VI
wsad topliwy	odpad bazaltowy	79,0	—	27,5	30,8	75,0	—
	odpad bazaltowy	—	—	—	—	—	—
	podpiecowy	—	72,0	—	—	—	75,0
	popioły lotne	—	—	—	15,4	—	—
	żużel	—	—	37,5	30,8	—	—
lepiszczce	il mioceniński	15,0	20,0	25,0	15,2	19,1	18,0
	smoła koksownicza	5,0	6,5	8,0	5,5	5,0	6,0
przed brykietowaniem	modyfikator (określenia)	1,0 OBF I	1,5 OBF II	2,0 BKF	2,3 OBF II	0,1 NaOH	1,0 Ca(OH) ₂
	uziarnienie % poniżej 2 mm	98,0	82,0	85,0	95,0	85,0	80,0
	zawartość wilgoci w %	1,5—2,0	1,5—2,0	3,5	5,0	8,0	9,0
	w %	1,5—2,0	1,5—2,0	3,5	5,0	8,0	9,0
własności mechaniczne brykietu							
w temp. otoczenia							
STK, %		50,0/92/100	35/50/88	40/55/91	40/52,5/90	35/56,7/78	38,2/60/80
ST 40%,		65,5/96/100	55/76,3/94	60/89,2/95	66,2/88,5/97	59,2/70/85	55,4/75,3/90
po 1/2 godz. (24 godz.) w tygodniu							
wytrzymałość na ściskanie							
w temperaturze:							
otoczenia, daN/brykiet							
800°C po wychłodzeniu, daN/bryk.		1100	50	60	50	45	45
		800	420	780	550	400	440

- * OBF I — odpad z utleniania o-ksylenu, zawiera ok. 50% bezwodnika kwasu ftalowego i maleinowego
 OBF II — odpad z utleniania naftalenu, zawiera 40—60% bezwodnika kwasu ftalowego
 BKF — bezwodnik kwasu ftalowego
 NaOH — pylisty NaOH
 Ca(OH)₂ — zwilżony Ca(OH)₂

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wełny mineralnej w piecu szybowym ze wsadu topliwego, mineralnego, koksu i odpadu powstałego ze wsadu topliwego, ewentualnie z dodatkiem domieszek mineralnych, zwłaszcza azbestocementowych, azbestowych glin, piasków, żużli, popiołów, łupków gliniastych, szkła i/lub korygatów zwłaszcza dolomitu, kamienia wapiennego, wapna, żużli i następnym rozwióknieniem lawy mineralnej, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego, ewentualnie z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami w ilości do 65% masowych, miesza się z gliną w ilości minimum 15%, korzystnie o stosunku molowym $Al_2O_3/SiO_2 = 0,1—0,2$ i sumie molowej topników powyżej 0,2% oraz smołą koksowniczą modyfikowaną bezwodnikiem kwasu ftalowego i/lub maleinowego w ilości minimum 5% lecz nie więcej niż 10% i rozdrabnia do uziarnienia 90% ziarn poniżej 3 mm, a korzystnie do 100% ziarn poniżej 2 mm, brykietuje się, a następnie brykiety pozostawia się przez okres 1—7 dni w atmosferze powietrza, po czym wprowadza się je warstwowo do pieca szybowego w ilości 10—100% licząc na wsad topliwy, a po

40 stopieniu rozwióknia lawę mineralną i wytwarza wełnę mineralną w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się smołę modyfikowaną odpadowym bezwodnikiem kwasu ftalowego i/lub maleinowego z 45 produkcji utleniania o-ksylenu lub naftalenu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że przed rozdrobnieniem dodaje się koksu kawałkowego lub koksiku w ilości takiej, aby łączny udział paliwa dodanego i zawartego we 50 wsadzie topliwym wynosił do 20% masowych w przeliczeniu na masę brykietu.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego ewentualnie z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami oraz 55 paliwem odsiewa się do uziarnienia powyżej 10—20 mm, klasę górną rozdrabnia się, a następnie łączy z klasą dolną.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego z domieszkami 60 mineralnymi i/lub korygatami suszy się do zawartości wilgoci 5%, a nawet do stanu powietrzno-suchego.

6. Sposób wytwarzania wełny mineralnej w piecu szybowym ze wsadu topliwego mineralnego, 65 koksu i odpadu powstałego ze wsadu topliwego

ewentualnie z dodatkiem domieszek mineralnych, zwłaszcza azbestocementowych, azbestowych glin, piasków, żużli, popiołów, łupków gliniastych, szkła i/lub korygatów zwłaszcza dolomitu, kamienia wapiennego, wapna, żużli, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego ewentualnie z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami w ilości do 65% masowych, miesza się z gliną w ilości minimum 15%, korzystnie w stosunku molowym $Al_2O_3/SiO_2 = 0,1-0,2$ i sumie molowej topników powyżej 0,2% oraz smołą koksowniczą modyfikowaną przez dodanie minimum 5% lecz nie więcej niż 10% modyfikatorów w formie pylistej lub stężonych zawiesin lub roztworów wodnych związków alkalicznych sodowych, potasowych, wapniowych w ilości 1-10% masowych w przeliczeniu na smołę koksowniczą i rozdrabnia do uziarnienia 90% ziarn poniżej 3 mm, a korzystnie do 100% ziarn poniżej 2 mm, brykietuje się, a następnie brykiety pozostawia się przez okres 1-7 dni w atmosferze powietrza, po czym wprowadza się je war-

stwowo do pieca szybowego w ilości 10-100% licząc na wsad topliwy, a po stopieniu rozwlóknia lawę mineralną i wytwarza wełnę mineralną w znany sposób.

5 7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że przed rozdrobnieniem dodaje się koksu kawałkowego lub koksiku w ilości takiej, aby łączny udział paliwa dodanego i zawartego we wsadzie topliwym wynosił do 20% masowych w przeliczeniu na masę brykietu.

10 8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego ewentualnie z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami oraz paliwem odsiewa się do uziarnienia powyżej 10-20 mm, klasę górną rozdrabnia się, a następnie łączy z klasą dolną.

15 9. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że odpad ze wsadu topliwego z domieszkami mineralnymi i/lub korygatami suszy się do zawartości wilgoci 5%, a nawet do stanu powietrzno-suchego.