

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215751**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **385658**

(51) Int.Cl.  
**C04B 14/04 (2006.01)**  
**C04B 20/04 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2008**

(54)

**Sposób wytwarzania izolacyjnego tworzywa wollastonitowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**18.01.2010 BUP 02/10**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.01.2014 WUP 01/14**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WALDEMAR PICHÓR, Kraków, PL  
AGNIESZKA RÓŻYCKA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Barbara Kopta**

**PL 215751 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzywa wollastonitowego, znajdującego zastosowanie, zwłaszcza jako termiczny materiał izolacyjny.

Lekkie materiały izolacyjne w formie zasypek, szczególnie do izolacji wysokotemperaturowej wytwarzane są przede wszystkim poprzez spęczniecie surowców mineralnych (ekspandowany perlit, wermikulit).

Z polskiego opisu patentowego 169128 znana jest zasyпка izolacyjna, która zawiera ogniotrwałą, drobno zdyspergowaną pył krzemionki amorficznej w ilości 60 do 90% objętościowych oraz organiczne środki spulchniająco-izolacyjne, wysuszone lub wypalone w atmosferze redukcyjnej, w ilości 10 do 40% objętościowych. Z polskiego zgłoszenia P-333510 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego wollastonitu, stosowanego głównie w przemyśle ceramicznym oraz gumowym i tworzyw sztucznych. Sposób wytwarzania syntetycznego wollastonitu polega na tym, że surowiec krzemionkowy o wysokiej reaktywności, korzystnie ziemię krzemionkową, miesza się z surowcem wapniowym o wysokiej reaktywności, korzystnie kredą jeziorną, dobierając skład mieszanki tak, by stosunek wagowy  $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$  wynosił około 52 : 48, przy niedopuszczalnym nadmiarze CaO. Mieszankę poddaje się procesowi syntezy hydrotermalnej, korzystnie w autoklawie. Otrzymany w ten sposób uwodniony krzemian wapnia wypraża się w temperaturze co najmniej 800°C do całkowitego wyeliminowania wody.

Z polskiego opisu patentowego 152911 znany jest sposób wytwarzania syntetycznego wollastonitu, polegający na spiekaniu mieszaniny zawierającej surowiec krzemionkowy i surowiec wapniowy. Jako surowiec wapniowy stosuje się siarczan wapnia, przy czym stosunek molowy  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  w mieszaninie surowców wynosi od 1 : 1 do 1 : 1,5. Mieszaninę spieka się w temperaturze 1200-300°C. Do mieszaniny surowców można wprowadzić substancje redukujące w postaci związków organicznych w ilości 6-20% masowych w stosunku do masy mieszaniny i ewentualnie mineralizatory w postaci chlorków lub metali ziem alkalicznych lub ich fluorków w ilości 10-20% masowych w stosunku do masy mieszaniny.

Ze zgłoszenia P-323015 znany jest sposób wytwarzania zasypki izolacyjnej, stosowanej w kadziach hutniczych do ocieplania lustra stali oraz głów wlewków. Istotą tego sposobu jest to, że 30-40 części wagowych surowego wermikulitu o uziarnieniu od 0 do 6 mm, 40-45 części wagowych serpentynitu o uziarnieniu poniżej 0,2 mm, 25-30 części wagowych węgla drzewnego o uziarnieniu poniżej 0,2 mm najpierw miesza się, a następnie nawilża ługiem posulfitowym w ilości 13-15 części wagowych, poddaje się granulowaniu do uziarnienia 3-15 mm, a na koniec poddaje się wysuszeniu w temperaturze do 110°C.

Z polskiego opisu patentowego nr 188412 znana jest zasyпка ciepno-izolacyjna do ocieplania lustra ciekłej stali w kadzi odlewniczej, składająca się z prażonego dolomitu, perlitu ekspandowanego, materiału węglonośnego, środka spulchniającego i środka przeciwpylnego charakteryzuje się tym, że zawiera w procentach masy: 30-55% dolomitu prażonego, 15-30% perlitu ekspandowanego, 5-15% materiału węglonośnego, 5-20% środka spulchniającego i maksymalnie 2% środka przeciwpylnego. Zasyпка ta rozwiązuje zagadnienie izolowania cieplnego ciekłej stali w kadzi odlewniczej o ogniotrwałym wyłożeniu zasadowym.

Istota wynalazku polega na tym, że materiały wyjściowe korzystnie w postaci tlenku wapnia i żelu krzemionkowego poddaje się reakcji hydrotermalnej (autoklawizacji) w przedziale temperatur 100-300°C, a otrzymane w trakcie syntezy uwodnione krzemiany wapnia takie jak: tobermoryt, xonotlit, uwodnione krzemiany wapnia o małym stopniu wykrystalizowania struktury (C-S-H ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), gyrolit, foszagit, truskotył, poddaje się procesowi granulacji z użyciem nie reaktywnego organicznego lub nieorganicznego lepiszcza w postaci alkoholowego roztworu tetraetoksylanu TEOS-u lub krochmalu, korzystnie w stosunku wagowym lepiszcza do uwodnionych krzemianów wapnia mieszczącym się w przedziale 1,5-1,8 : 1, a następnie suszy, początkowo w temperaturze 40-70°C, a potem w 100-120°C przez okres co najmniej 12h i wypala w temperaturze co najmniej 800°C przez okres co najmniej 2h.

Proces wypalania powoduje przemianę fazową uwodnionych krzemianów wapnia w wollastonit z zachowaniem pierwotnego pokroju ziaren.

Powstałe nowe, granulowane tworzywo wollastonitowe charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi, wystarczającą wytrzymałością mechaniczną, umożliwiającą dalsze przetwarzanie (np. stosowanie granul, jako wypełniacza w kompozytach mineralnych) oraz trwałość do temperatury 1300°C.

W porównaniu z wollastonitem nie granulowanym, tworzywo według wynalazku ze względu na właściwości ma nowe możliwości zastosowania. Granule wollastonitowe można zastosować, jako lekki materiał izolacyjny, występujący w postaci zasypek lub kompozytów jamistych, przeznaczony do pracy w wysokich temperaturach

#### Przykład 1

Tobermoryt stanowiący materiał wyjściowy otrzymano w wyniku reakcji hydrotermalnej (autoklawizacji) mieszaniny tlenku wapnia i żelu krzemionkowego (cz.d.a.) w atmosferze pary nasyconej. Warunki syntezy były następujące: stosunek molowy  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,85$ , temperatura  $180^\circ\text{C}$ , czas 24h. Powstały tobermoryt poddano następnie granulacji w młynie rolowym bez mielników przy prędkości obrotowej w zakresie 30-120 obrotów/min, przy czym jako środka wiążącego użyto 8% roztworu krochmalu. Ilość lepiszcza w stosunku do ilości tobermorytu wynosiła 1,6 : 1 (wag.). Ilość lepiszcza została dobrana ze względu na właściwości reologiczne mieszaniny obserwowane podczas granulacji.

Po granulacji materiał poddano suszeniu kolejno w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2h i  $105^\circ\text{C}$  przez 48h, a następnie wypaleniu w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez okres 2h. Do określenia wielkości granул i rozkładu granulometrycznego wykorzystano analizę sitową.

Pozostałość na sicie %		Gęstość nasypowa $\text{kg/m}^3$
Powyżej 2 mm	4,5%	310
2-1 mm	13,3%	310
1-0,5 mm	19,6%	320
0,5-0,25 mm	22,3%	360
0,25-0,125 mm	18,6%	300
Poniżej 0,125 mm	20,9%	300

Odporność granул na miażdżenie	9,6 MPa
Ścisłość przy 10 kPa	0,9%
Ścisłość przy 100 kPa	7,6%.

#### Przykład 2

Granule wollastonitowe otrzymane z tobermorytu i alkoholowego roztworu tetraetoksylanu TEOS-u.

Tobermoryt stanowiący materiał wyjściowy otrzymano jak w przykładzie 1.

Materiał otrzymano w procesie granulacji tobermorytu, w młynie rolowym bez mielników przy prędkości obrotowej w zakresie 30-120 obr./min, przy czym jako środka wiążącego użyto alkoholowego roztworu tetraetoksylanu (TEOS-u) zakwaszając środowisko HCl. Proporcja TEOS-u do alkoholu wynosiła 2 : 1. Ilość lepiszcza w stosunku do ilości tobermorytu wynosiła 1,7 : 1 (wag.) Ilość lepiszcza została dobrana ze względu na właściwości reologiczne mieszaniny obserwowane podczas granulacji.

Po granulacji materiał suszono kolejno w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2h i  $105^\circ\text{C}$  przez 48h, a następnie wypalono w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  przez okres 2h.

Do określenia wielkości granул i rozkładu granulometrycznego wykorzystano analizę sitową.

Pozostałość na sicie %		Gęstość nasypowa $\text{kg/m}^3$
Powyżej 2 mm	4,1%	308
2-1 mm	10,7%	310
1-0,5 mm	25,0%	312
0,5-0,25 mm	40,5%	320
0,25-0,125 mm	15,4%	355
Poniżej 0,125 mm	3,8%	356

Odporność granul na miażdżenie	8,1 MPa
Ściśliwość przy 10 kPa	1,3%
Ściśliwość przy 100 kPa	11,7%.

**P r z y k ł a d 3**

Xonotlit stanowiący materiał wyjściowy otrzymano w wyniku reakcji hydrotermalnej (autoklawizacji) mieszaniny tlenku wapnia i żeluz krzemionkowego (cz.d.a.) w atmosferze pary nasyconej. Warunki syntezy były następujące: stosunek molowy CaO/SiO<sub>2</sub>=1, temperatura 240°C, czas 24h.

Przykładowy materiał otrzymano w procesie granulacji xonotlitu, przy czym jako środka wiążącego użyto alkoholowego roztworu tetraetoksylanu (TEOS-u) zakwaszając środowisko HCl. Proporcja TEOS-u do alkoholu wynosiła 2 : 1. Ilość lepiszcza w stosunku do ilości xonotlitu wynosiła 1,7 : 1 (wag.). Ilość lepiszcza została dobrana ze względu na właściwości reologiczne mieszaniny obserwowane podczas granulacji.

Granulację prowadzono w młynie rolowym bez mielników przy prędkości obrotowej w zakresie 30-120 obr./min. Po granulacji materiał poddano suszeniu kolejno w temperaturze 60°C przez 2h i 105°C przez 48h a następnie wypalono w temperaturze 1000°C przez okres 2h.

Do określenia wielkości granul i rozkładu granulometrycznego wykorzystano analizę sitową.

Pozostałość na sicie %		Gęstość nasypowa kg/m <sup>3</sup>
Powyżej 2 mm	3,3%	326
2-1 mm	10,4%	328
1-0,5 mm	27,4%	320
0,5-0,25 mm	38,0%	294
0,25-0,125 mm	16,9%	281
Poniżej 0,125 mm	3,6%	330

Odporność granul na miażdżenie	3,3 MPa
Ściśliwość przy 10 kPa	1,5%
Ściśliwość przy 100 kPa	22,3%.

**P r z y k ł a d 4**

Xonotlit stanowiący materiał wyjściowy otrzymano w wyniku reakcji hydrotermalnej (autoklawizacji) mieszaniny tlenku wapnia i żeluz krzemionkowego (cz.d.a.) w atmosferze pary nasyconej. Warunki syntezy są następujące: stosunek molowy CaO/SiO<sub>2</sub>=1, temperatura 180°C, czas 24h.

Przykładowy materiał otrzymano w procesie granulacji xonotlitu, jako środka wiążącego użyto 8% roztworu krochmalu. Ilość lepiszcza w stosunku do ilości xonotlitu wynosiła 1,6 : 1 (wag.) Ilość lepiszcza została dobrana ze względu na właściwości reologiczne mieszaniny obserwowane podczas granulacji. Granulację prowadzono w młynie rolowym bez mielników przy prędkości obrotowej w zakresie 30-120 obr./min. Po granulacji materiał poddano suszeniu kolejno w temperaturze 60°C przez 2h i 105°C przez 48h, a następnie wypaleniu w temperaturze 1000°C przez okres 2h.

Do określenia wielkości granul i rozkładu granulometrycznego wykorzystano analizę sitową.

Pozostałość na sicie %		Gęstość nasypowa kg/m <sup>3</sup>
Powyżej 2 mm	14,8%	260
2-1 mm	19,0%	283
1-0,5 mm	42,0%	286
0,5-0,25 mm	19,5%	286
0,25-0,125 mm	3,4%	287
Poniżej 0,125mm	30,4%	-

Odporność granul na miażdżenie	2,3 MPa
Ściśliwość przy 10 kPa	1,6%
Ściśliwość przy 100 kPa	26,8%.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania izolacyjnego tworzywa wollastonitowego, wykorzystujący reakcję hydrotermalną surowca wapniowego z surowcem krzemionkowym oraz procesy granulowania, suszenia, wypalania w temperaturze co najmniej 800°C, **znamienny tym**, że otrzymane w wyniku syntezy, uwodnione krzemiany wapnia, takie jak tobermoryt, xonotlit, uwodnione krzemiany wapnia o małym stopniu wykrystalizowania struktury, gyrolit, foszagit, truskotył, poddaje się procesowi granulacji z użyciem lepiszcza w postaci alkoholowego roztworu tetraetoksyilanu lub krochmalu, korzystnie w stosunku wagowym lepiszcza do uwodnionych krzemianów wapnia mieszczącym się w przedziale 1,5-1,8 : 1, a otrzymany materiał następnie suszy początkowo w temperaturze 40-70°C, a potem w 100-120°C przez okres co najmniej 12h i wypala w temperaturze co najmniej 800°C przez okres co najmniej 2h, otrzymując tworzywo izolacyjne w postaci granul.

