RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235365**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423561**

(22) Data zgłoszenia: **24.11.2017**

(51) Int.Cl.
C04B 38/02 (2006.01)
C04B 38/10 (2006.01)
C04B 2/02 (2006.01)

(54) **Mieszanka do wytwarzania betonu komórkowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:
MO-BRUK SPÓŁKA AKCYJNA, Niecew, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ŁUKASZ KOTWICA, Kraków, PL
EWA KAPELUSZNA, Kraków, PL
JAN DEJA, Kraków, PL
WALDEMAR PICHÓR, Balice, PL
AGNIESZKA RÓŻYCKA, Kraków, PL
ŁUKASZ GOŁEK, Kraków, PL
JÓZEF MOKRZYCKI, Korzenna, PL
ANNA MOKRZYCKA-NOWAK, Nowy Sącz, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Lilianna Krawczyk

PL 235365 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka surowcowa do wytwarzania betonu komórkowego, zwłaszcza autoklawizowanego, przeznaczonego do produkcji wyrobów budowlanych. Mieszanka oprócz piasku lub innego surowca będącego nośnikiem SiO_2 oraz wapna palonego (CaO) zawiera odpad powstający w trakcie oczyszczania gazów odlotowych za pomocą mleczka wapiennego.

Autoklawizowany beton komórkowy (ABK) jest materiałem uniwersalnym, znanym na całym świecie. Na przestrzeni lat opracowano wiele technologii produkcji ABK, które wykorzystują do jego otrzymywania szeroko dostępne surowce danego kraju. Ze względu na całość reakcji zachodzących w procesie wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego, surowce, użyte do produkcji, powinny składać się głównie z tlenków wapnia CaO i dwutlenku krzemu SiO_2.

Najbardziej popularnymi surowcami do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego w Polsce są:

- piasek,
- cement,
- wapno,
- gips,
- proszek aluminium lub pasta aluminiowa, jako środek porotwórczy,
- woda.

Technologie produkcji betonu komórkowego różnią się między sobą stosowanymi surowcami, jak również ich przygotowaniem do procesu produkcyjnego. Niemniej jednak, niezależnie od zastosowanej technologii produkcji, proces wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego można podzielić na następujące fazy:

- przygotowanie surowców,
- dozowanie składników,
- wyrastanie i wstępne dojrzewanie mieszanki betonowej,
- krojenie,
- autoklawizacja,
- paletyzacja.

W znanym stanie techniki do produkcji mieszanki do wytwarzania betonu komórkowego stosowane są popioły lotne, powstające ze spalania węgla w kotłach pyłowych. Popioły te charakteryzują się zawartością krzemionki w granicach od 43 do 57% oraz znaczną ilością fazy szklistej 50–70%. Głównym składnikiem krystalicznym jest kwarc, a w mniejszej ilości występuje hematyt.

Z polskiego opisu patentowego PL 160455 znany jest sposób wytwarzania betonu komórkowego przy zastosowaniu popiołów lotnych, spoiwa mineralnego, środków porotwórczych i powierzchniowoczynnych wymieszanych z wodą, który charakteryzuje się tym, że stosuje się popioły lotne zroszone wodą do wilgotności 5–20%, które miesza się z gipsem dwuwodnym i wodą aż do uzyskania zawiesiny o gęstości objętościowej powyżej 1,4 kg/l, którą aktywizuje się przed wymieszaniem z pozostałymi składnikami.

Z polskiego opisu patentowego PL 207649 znana jest mieszanka do wytwarzania betonu komórkowego, zwłaszcza autoklawizowanego składająca się z wapna i/lub cementu, surowca siarczanowego i popiołów lotnych, środka powierzchniowo czynnego i spulchniającego, która zawiera popioły lotne z fluidalnego spalania węgla, ewentualnie mieszaninę popiołów z fluidalnego spalania węgla i popiołów krzemionkowych w ilości od 10 do 100% wagowo całkowitej ilości popiołów krzemionkowych.

Znane jest z polskiego zgłoszenia patentowego P.351969 rozwiązanie dotyczące sposobu wytwarzania betonu komórkowego utwardzanego w autoklawach, przy czym używane są w tym rozwiązaniu surowce wiążące i kruszywa, środki porotwórcze i szlamy i/lub woda, które miesza się ze sobą i podczas czasu stężenia jak i przed procesem hydrotermalnym są spieniane pod ciśnieniem. Sposób charakteryzuje się tym, że przy 5–50% zastąpieniu cementu wapnem palonym i/lub wapnem hydratyzowanym i/lub gipsem miesza się utajoną hydraulicznie mieloną mączkę z żużla hutniczego o powierzchni właściwej według Blaine'a 1500–7000 cm^2/g o udziale 1–30% masy razem z innymi komponentami po komponentach mokrych, takich jak szlam piaskowy i/lub szlam z betonu komórkowego z recyrkulacji i/lub woda, a przed zmieszaniem ze środkiem porotwórczym, jako zielony beton komórkowy. W wywołanym poprzez hydratację pozostałych surowców wiążących alkalicznym środowisku mokrej mieszaniny, przy wartościach pH od 13 do 14, amorficzne bogate w CaO i SiO_2 fazy mączki

z żużla hutniczego zaczynają się rozpuszczać. Reagują one podczas częściowego tworzenia się CSH (I, II) – faz żelowych tak, iż realizowane jest stężenie zawiesiny (dyspersji). Powstała masa cięta jest w znany sposób jako bloczek formowy oraz utwardzana parą w autoklawach.

W polskim zgłoszeniu wynalazku P.416248 ujawniony jest sposób wytwarzania betonu komórkowego z zastosowaniem wapna hydratyzowanego, który to składnik wprowadza się do masy zarobowej w ilości 11–31% masy spoiwa dla betonu komórkowego o gęstościach od 300–800 kg/m^3.

Znane jest rozwiązanie opisane w międzynarodowym zgłoszeniu patentowym WO2015020612A1 ujawniające zastosowanie popiołu lotnego ze spalarni odpadów zawierającego przynajmniej 0,1% glinu jako dodatku do produkcji betonów lekkich, przy czym nie są to betony autoklawizowane.

Rozwiązanie opisane w patencie chińskim CN103387412B zakłada użycie w recepturze betonu komórkowego żużli ze spalarni odpadów w ilości 10–40% masy spoiwa.

Podobnie w patencie chińskim CN103387411A opisano zastosowanie 10–40% (korzystnie 9,5–39%) masowych żużli ze spalarni odpadów jako składnika betonu komórkowego.

Patent chiński CN101948286A zakłada zastosowanie popiołu ze spalarni odpadów jako 25–35% masy mieszanki betonu komórkowego.

W publikacji „Feasibility study on utilization of municipal solid waste incineration bottom ash as aerating agent for the production of autoclaved aerated concrete" Cement and Concrete Composites 56 (2015), s. 51–58 Autorzy proponują zastosowanie żużli ze spalarni komunalnej jako składnika poryzującego (ze względu na zawartość aluminium) oraz nośnika krzemionki.

Niezbędnym elementem w produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego jest zastosowanie obróbki hydrotermalnej (w podwyższonej temperaturze do 170–190°C i odpowiadającemu jej ciśnieniu pary wodnej), który to proces umożliwia szybkie zajście reakcji pomiędzy surowcami stosunkowo mało aktywnymi czyli takimi, które w warunkach normalnych nie mają wystarczającej reaktywności. Powodem konieczności obróbki hydrotermalnej jest zmiana rozpuszczalności krzemionki, co prowadzi do wzrostu szybkości reagowania SiO_2 ze świeżo powstającym wodorotlenkiem wapna i utworzeniem uwodnionych krzemianów wapnia. W technologii autoklawizowanych materiałów budowlanych podstawowymi surowcami są wapno palone oraz mielony piasek kwarcowy.

Celem wynalazku jest opracowanie mieszanki do produkcji materiałów budowlanych z autoklawizowanego betonu komórkowego, która pozwoli zagospodarować odpad stały z oczyszczania gazów odlotowych za pomocą mleczka wapiennego.

Nieoczekiwanie okazało się że materiał budowlany otrzymany z mieszanki według wynalazku charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami wytrzymałościowymi i niższą gęstością w porównaniu do betonu wytworzonego przy użyciu tylko wapna palonego.

Według wynalazku mieszanka do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego która zawiera surowce będące nośnikiem SiO_2 oraz surowce będące nośnikiem CaO – wapna palonego, spoiwa mineralne, środki porotwórcze i powierzchniowo czynne oraz wodę i charakteryzuje się tym, że jako surowiec będący nośnikiem wapna palonego zawiera wapno palone i odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych mlekiem wapiennym w ilości 1–40% wagowych całkowitej ilości wapna palonego niezbędnego do procesu, przy czym odpady będące nośnikiem wapna wprowadza się w formie nieprzetworzonej, lub jako składnik przetworzony na drodze kalcynacji.

Korzystnie mieszanka zawiera odpady, które mają takie samo uziarnienie jak uziarnienie surowców będących nośnikiem SiO_2.

Korzystnie mieszanka zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w warunkach stacjonarnych i /lub w warunkach dynamicznych.

Korzystnie mieszanka zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w temperaturze 500°C–550°C przez okres od 1–2 godzin.

Korzystnie mieszanka zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w warunkach dynamicznych, przy czym parametry procesu kalcynacji, temperatura i czas, dobierane są indywidualnie do parametrów surowca poddawanego procesowi kalcynacji by uzyskać odwodnienie wodorotlenku wapnia zawartego w odpadzie bez utraty jego aktywności jako składnika czynnego.

Odpad zarówno nieprzetworzony jak i kalcynowany wprowadzony może być do mieszanki do wytwarzania betonu komórkowego razem z pozostałą częścią wapna palonego. W przypadku, gdy do wytworzenia mieszanki stosuje się odpad nieprzetworzony jest on wprowadzany razem ze składnikiem będącym nośnikiem SiO_2 i może być również wprowadzony do mieszanki w rozdrobnieniu identycznym jak rozdrobnienie składnika będącym nośnikiem SiO_2.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na ograniczenie zużycia jednego z surowców – wapna palonego (CaO), który jest surowcem kosztownym, wymagający obróbki termicznej, a którego produkcja wiąże się ze znaczną emisją dwutlenku węgla do atmosfery (ok. 785 kg CO_2 na 1 tonę CaO). Z tego względu ograniczenie jego zużycia poprzez zastąpienie innym składnikiem bogatym w wapno przynosi korzyści zarówno ekonomiczne, jak i ekologiczne.

Uzyskany z mieszanki według wynalazku beton komórkowy posiada korzystne cechy użytkowe wyższą wytrzymałość na ściskanie, niższą gęstość. Wynalazek pozwala na zmniejszenie energochłonności w procesie wytwarzania betonu komórkowego jak również przyczynia się do realizacji gospodarki bezodpadowej, wpisując się w zasady zrównoważonego rozwoju.

Wynalazek został przedstawiony w przykładach wykonania

Przykład 1

Nieprzetworzone odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych mleczkiem wapiennym użyto w ilości stanowiącej zamiennik 15% wapna palonego.

Skład odpadu przedstawiono w tabeli 1.

Skład betonu odniesienia oraz betonu z odpadem przedstawia tabela 2.

Tabela 1

Skład odpadu stałego z oczyszczania gazów odlotowych mleczkiem wapiennym

składnik	**zawartość [%]**
SiO_2	2,03
Al_2O_3	0,43
Fe_2O_3	0,55
Na_2O	3,15
K_2O	0,75
CaO	67,45
MgO	0,39
TiO_2	0,14
SO_3	5,09
P_2O_5	0,07
Cl	18,43
Br	0,14
F	0,08

Tabela 2

Składy betonu odniesienia i betonu z nieprzetworzonym odpadem stałym z oczyszczania gazów odlotowych mleczkiem wapiennym

składnik	Beton odniesienia	Beton z odpadem
	[kg/m^3]	
cement	76,0	70,4
wapno palone	97,1	81,0
piasek	519	481
proszek glinowy	0,39	0,36
woda	339	314
odpad	-	24,3

Tabela 3
Współczynnik przewodzenia ciepła betonu odniesienia oraz betonu z dodatkiem odpadu

Oznaczenie	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/m K]	Względny współczynnik przewodzenia ciepła [%]
Beton odniesienia	0,148	100
Beton z odpadem	0,165	112

Przykład 2

Do przygotowania mieszanki do wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego użyto kalcynowane odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych mleczkiem wapiennym w ilości stanowiącej zamiennik 15% wapna palonego.

Odpad był prażony przez 1 godzinę w temperaturze 550°C, czyli w temperaturze pozwalającej na rozkład wodorotlenku wapnia w nim zawartego, w piecu laboratoryjnym w atmosferze utleniającej.

Skład odpadu przedstawiono w tabeli 1.

Skład betonu odniesienia oraz betonu z odpadem przedstawia tabela 4.

Tabela 4
Składy betonu odniesienia i betonu z kalcynowanym odpadem

Składniki mieszanki do wytwarzania betonu komórkowego	Beton odniesienia	Beton z odpadem kalcynowanym
	[kg/m^3]	
cement	76,0	71,6
wapno palone	97,1	82,3
piasek	519	489
proszek glinowy	0,39	0,37
woda	339	319
odpad kalcynowany	-	23,8

Tabela 5
Właściwości betonów w stanie stwardniałym

Beton	Gęstość [kg/m^3]	Gęstość względna [%]	Wytrzymałość [MPa]	Wytrzymałość względna [%]
Beton odniesienia	703	100	2,6	100
Beton z odpadem z przykładu 1	667	95	3,9	150
Beton z kalcynowanym odpadem z przykładu 2	677	96	3,4	131

Tabela 6
Współczynnik przewodzenia ciepła betonu odniesienia oraz betonu z dodatkiem odpadu

Oznaczenie	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/m K]	Względny współczynnik przewodzenia ciepła [%]
Beton odniesienia	0,148	100
Beton z kalcynowanym odpadem	0,168	114

Przygotowanie betonów:

Beton komórkowy z mieszanki składającej się z wymienionych w tabeli nr 2 i nr 4 składników wykonuje się następująco: do mieszarki wprowadza się cement oraz piasek i homogenizuje na sucho składniki przez około 30 sekund, następnie wprowadza się wodę i znów miesza przez okres około 60 sekund. Po tym czasie dodaje się, wciąż mieszając, wapno palone oraz surowce stanowiące zamiennik wapna palonego i na koniec procesu homogenizacji dodaje się proszek glinowy rozprowadzony w niewielkiej ilości wody z detergentem. Po wymieszaniu mieszanki z proszkiem glinowym niezwłocznie przenosi się mieszankę do form stalowych podgrzanych uprzednio do temperatury 60°C i umieszcza razem z formami w komorze do niskoprężnego naparzania w temperaturze 60°C do momentu nabrania przez próbki wytrzymałości umożliwiających dalszą obróbkę. Po wyrośnięciu i wstępnym dojrzewaniu formuje się z masy wyroby przez krojenie. Wyroby otrzymane z mieszanki według wynalazku przenoszone są do autoklawu i autoklawizowane w temperaturze powyżej 170°C w atmosferze nasyconej pary wodnej przez 8 godzin. Następnie próbki są suszone do stałej masy w temperaturze 50°C.

Uzyskany z mieszanki według wynalazku beton komórkowy posiada korzystne cechy użytkowe; wyższą wytrzymałość na ściskanie, niższą gęstość. Wynalazek pozwala na zmniejszenie energochłonności w procesie wytwarzania betonu komórkowego jak również przyczynia się do realizacji gospodarki bezodpadowej, wpisując się w zasady równoważonego rozwoju.

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanka do wytwarzania betonu komórkowego autoklawizowanego, która zawiera surowce będące nośnikiem SiO_2 oraz surowce będące nośnikiem CaO – wapna palonego, spoiwa mineralne, środki porotwórcze i powierzchniowo czynne oraz wodę, **znamienna tym**, że jako surowiec będący nośnikiem wapna palonego stosuje się wapno palone i odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych mlekiem wapiennym w ilości 1–40% wagowych całkowitej ilości wapna palonego niezbędnego do wytworzenia betonu, przy czym odpady wapna będące nośnikiem wapna wprowadza się w formie nieprzetworzonej, lub jako składnik przetworzony na drodze kalcynacji.
2. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że, odpady będące zamiennikiem wapna palonego – CaO mają takie samo uziarnienie jak uziarnienie surowców będących nośnikiem SiO_2.
3. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że, zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w warunkach stacjonarnych i /lub w warunkach dynamicznych.
4. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że, zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w temperaturze 500°C–550°C przez okres od 1–2 godzin.
5. Mieszanka według zastrz. 1, **znamienna tym**, że, zawiera odpady poddane procesowi kalcynacji w warunkach dynamicznych, przy czym parametry procesu kalcynacji, temperatura i czas, dobierane są indywidualnie do parametrów surowca poddawanego procesowi kalcynacji by uzyskać odwodnienie wodorotlenku wapnia zawartego w odpadzie bez utraty jego aktywności jako składnika czynnego.