

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247352 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439791**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.12 BUP 24/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.16 WUP 24/2025**

(51) MKP:

C04B 28/20 (2006.01)

C04B 28/22 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

C04B 14/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ROMAN JASKULSKI, Płock, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Zastosowanie drobnoziarnistego odpadowego żużlu pomiedziowego do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych oraz sposób wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych z dodatkiem odpadowego żużlu pomiedziowego

PL 247352 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie droбноziarnistego odpadowego żużlu pomiedziowego jako dodatku do masy surowcowej do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych oraz sposób wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych z dodatkiem odpadowego żużlu pomiedziowego o poprawionej wytrzymałości i mniejszym przewodnictwie cieplnym, względem wyrobu silikatowego bez zastosowania droбноziarnistego odpadowego żużlu pomiedziowego.

Żużel pomiedziowy powstaje w procesie wytopu miedzi z koncentratu rudy miedzi w piecach szlutowych. W zależności od sposobu studzenia gorącego żużłu może on zawierać więcej lub mniej fazy amorficznej (szklistej). Żużel pomiedziowy jest materiałem odpadowym, który jednak jest w większości zagospodarowywany jako materiał ścierny w procesie piaskowania. Prowadzone są również badania nad zastosowaniem go jako składnika betonu, zarówno pasywnego (kruszywo) jak też aktywnego, mającego swój udział w budowaniu wytrzymałości. Dodatkowo, prowadzono również badania nad zastosowaniem żużlu pomiedziowego w produkcji cementu, jednak takie rozwiązanie na skalę przemysłową nie zostało dotąd wprowadzone. Wynika to głównie z podwyższonego poziomu radioaktywności tego odpadu, który limituje ilość żużłu, jaki można wprowadzić do materiału budowlanego wykorzystywanego do wznoszenia budynków przeznaczonych na stały pobyt ludzi.

Wydaje się, że składowanie żużlu pomiedziowego nie stanowi obecnie problemu, bowiem jest on w bardzo dużym stopniu przedmiotem obrotu i znajduje niemal w całości zastosowanie w procesach czyszczenia (piaskowania). Jednak użyteczność żużlu odpadowego po procesie piaskowania, nawet oczyszczonego z pozostałości produktów korozji, farb, etc. jest mniejsza, niż tego pozyskanego bezpośrednio z huty. Dlatego po określonej liczbie cykli piaskowania materiał ten staje się odpadem nie nadającym się do tego procesu. Taki materiał można zastosować np. jako podbudowę drogową, jednak ze względu na jego cechy korzystniej byłoby zastosować go w procesie produkcji autoklawizowanych elementów silikatowych. Takie jego zastosowanie wpisuje się w nowe trendy w budownictwie nakierowane na poszukiwanie technologii wytwarzania wyrobów budowlanych, które mają korzystne cechy wytrzymałościowe i cieplne, a jednocześnie są przyjazne wobec środowiska dzięki wykorzystaniu w ich produkcji materiałów odpadowych częściowo zastępujących surowce naturalne.

W stanie techniki znana jest masa surowcowa do produkcji autoklawizowanych wyrobów silikatowych, która tradycyjnie składa się z piasku, wapna palonego i wody zwykle w przybliżonych proporcjach wagowych 90:7:3. Tak przygotowaną mieszankę surowcową poddaje się najpierw prasowaniu w formach, a następnie poddaje działaniu podwyższonego ciśnienia i temperatury w atmosferze nasyconej pary wodnej. Wyroby otrzymane w ten sposób nazywane są wyrobami silikatowymi lub wyrobami wapienno-piaskowymi.

Znane są również sposoby wytwarzania wyrobów (elementów murowych) z autoklawizowanej mieszanki piasku i wapna oraz wody, w których zastosowano dodatkowe składniki (PL 235782 B1 lub PL 418402 A1). W opisie patentowym PL 235782 B1 do produkcji masy surowcowej zastosowano mączkę bazaltową powstającą przy kruszeniu skał bazaltowych w ilości 5–20% wagowych. Dodatek ten korzystnie wpływa na strukturę materiału. Natomiast w zgłoszeniu PL 418402 A1 jako dodatek zastosowano przemysłowo wytwarzane spiekane kruszywo lekkie frakcji 0–4 mm w ilości do 50% wagowo w celu obniżenia gęstości wyrobów produkowanych z takiej masy.

Z publikacji A. Košir i in. „Applications of copper slag in the construction sector” (Geologica Macedonica, 2021, 35(1), 59–66) znane jest zastosowanie żużlu pomiedziowego w materiałach budowlanych. Wymieniono w nim zastosowania żużłu jako: surowca do produkcji klinkieru cementu portlandzkiego, zamiennika części spoiwa w kompozytach cementowych, zamiennika kruszywa drobnego i grubego w kompozytach cementowych, składnika betonu asfaltowego, składnika masy do przygotowywania cegieł (elementów wypalanych w wysokiej temperaturze) oraz jako składnika betonu osłabiającego promieniowanie elektromagnetyczne. We wszystkich tych zastosowaniach użycie żużlu pomiedziowego prowadziło do uzyskania korzystnych cech końcowych materiałów.

Z publikacji N. Suresh i in. „Post-thermal properties of Portland cement concrete made with copper slag as fine aggregates”, Journal of Structural Fire Engineering, 12(2), 173–192 znany jest cement portlandzki, w którym piasek rzeczny zastąpiono żużlem pomiedziowym w proporcjach 25%, 50%, 75% i 100% wagowych. Uzyskane wyniki badań wskazują, że wytrzymałość mechaniczna i termiczna próbek betonu z zawartością żużlu pomiedziowego jest wyższa niż w przypadku betonu referencyjnego.

Autorzy publikacji Wang R. i in. „A critical review on the use of copper slag (CS) as a substitute constituent in concrete”, Construction and Building Materials, 2021, 292,123371 na podstawie badań

trwałości i wytrzymałości cementu z żużłem pomiedziowym stwierdzili, że uziarnienie żużłu powinno wynosić poniżej 10 mm, natomiast najkorzystniejszy współczynnik wymiany żużłu pomiedziowego w betonie powinien wynosić maksymalnie 40% wagowych.

Zgłoszenie patentowe CN111635218A natomiast ujawnia zastosowanie żużłu pomiedziowego i kobaltowego w przygotowaniu i wytworzeniu spiekanej cegły, w której odpad żużłowy stanowi 100% wagowych surowców, co jest korzystne ekonomicznie i stanowi dobry przykład recyklingu.

Celem wynalazku jest zagospodarowanie odpadowego żużłu pomiedziowego i jego zastosowanie jako zamiennika surowca krzemionkowego w procesie wytwarzania masy surowcowej do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych.

W toku prac badawczych okazało się, że już zastąpienie w masie surowcowej do produkcji materiałów silikatowych części piasku kwarcowego drobnoziarnistym żużłem pomiedziowym powoduje, że otrzymany wyrób ma podwyższoną wytrzymałość i niższy współczynnik przenikalności cieplnej w porównaniu do wyrobów o takim samym składzie, ale wykonanych wg tradycyjnej receptury, w której wykorzystano mielony piasek zamiast drobnoziarnistego żużłu pomiedziowego. Dodatkową cechą wyrobów z takiej masy jest ich beżowy kolor, który pozwala je odróżnić od tradycyjnych wyrobów.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie odpadu żużłu pomiedziowego mielonego do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych oraz sposób wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych o zwiększonej wytrzymałości i niższym przewodnictwie cieplnym, względem wyrobu silikatowego bez zastosowania drobnoziarnistego żużłu pomiedziowego.

Istotą wynalazku jest zastosowanie drobnoziarnistego odpadowego żużłu pomiedziowego jako dodatku do masy surowcowej do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych charakteryzujące się tym, że stosuje się drobnoziarnisty, mielony żużel pomiedziowy, który stanowi 15–20% wag. masy w odniesieniu do wszystkich stałych składników masy surowcowej.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych polega na tym, że miesza się suche składniki obejmujące tlenek wapnia (wapno palone), dwuwodny siarczan wapnia (gips dwuwodny) oraz surowiec krzemionkowy obejmujący drobnoziarnisty żużel pomiedziowy i piasek, następnie dodaje się wodę w ilości pozwalającej na obróbkę tak przygotowanej masy i po zmieszaniu prowadzi się dojrzewanie masy surowcowej w podwyższonej temperaturze, po czym masę umieszcza się w formach, prasuje się pod ciśnieniem i poddaje procesowi autoklawizacji charakteryzuje się tym, że stosuje się 15–20% wag. drobnoziarnistego żużłu pomiedziowego w odniesieniu do stałych składników masy surowcowej, a dojrzewanie masy surowcowej w podwyższonej temperaturze prowadzi się w temp. ok. 35–65°C przez 6–24 h, po czym masę umieszcza się w formach i prasuje się pod ciśnieniem 20 MPa przez około 60–120 s.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest ekologiczne zagospodarowanie materiału odpadowego oraz zapewnienie produktów do zastosowania w budownictwie, a docelowo do tworzenia budynków, które będą cechowały się mniejszym zużyciem energii cieplnej potrzebnej na ich ogrzanie przy zastosowaniu tej samej grubości i konstrukcji ścian, co dla stosowanych obecnie wyrobów silikatowych bez dodatku żużłu pomiedziowego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że dodatek żużłu pomiedziowego nie powoduje potrzeby zmian stosowanych obecnie procedur produkcyjnych dla przemysłowej produkcji wyrobów silikatowych, gdzie surowcem krzemionkowym jest piasek. Również nie ma potrzeby modyfikacji konstrukcyjnych związanych z zastosowaniem w budownictwie wyrobu silikatowego wg wynalazku.

Rozwiązanie według wynalazku zilustrowano w przykładzie wykonania, który nie ogranicza jego zakresu.

Przykład 1

Masa do wyrobu autoklawizowanych elementów silikatowych składa się tradycyjnie z piasku, tlenku wapnia, czyli tzw. wapna palonego oraz wody w proporcjach wagowych 90:7: 3. W mieszankach przygotowywanych na potrzeby wynalazku zastosowano nieco inny sposób ustalania składu, dlatego proporcje surowców są zmienne, choć zbliżone do tradycyjnych. Masę surowcową na potrzeby opracowania receptury podzielono na: spoiwo, kruszywo i domieszkę. Spoiwem jest tlenek wapnia oraz część piasku, który został zmielony (w seriach referencyjnych) albo tlenek wapnia oraz drobnoziarnisty (w tym mielony) żużel pomiedziowy (w seriach badanych jako wynalazek). Jako kruszywo posłużyła pozostała część piasku (niemielonego), a domieszką był dwuwodny siarczan wapnia (gips).

Składy poszczególnych serii ustalono tak, że przy ustalonej stałej proporcji spoiwa do kruszywa równej 1:3 ustalano udział wagowy tlenku wapnia w samym spoiwie w zakresie od 20% do 35%. Ilość domieszki przyjęto stałą i równą 4,2% spoiwa. Ze względów technologicznych do mieszanki na etapie

jej przygotowywania dodawano dużo większą ilość wody. Stanowiła wagowo ok. 12% całej masy surowcowej.

Uzyskano w ten sposób udział tlenu wapnia w masie surowcowej w zakresie od 4,2% do 7,4%, co odpowiada jego zawartości w zakresie od 4,7% do 8,1% przy założeniu, że woda stanowi wagowo 3% masy surowcowej. Udział drobnoziarnistego żużlu pomiedziowego kształtował się w zakresie od 15,6% do 19,2% wagowo w odniesieniu do składników stałych oraz od 13,8% do 16,9% wagowo w całej masie surowcowej (łącznie z wodą).

W tabeli 1 zestawiono składy przygotowywanych mieszanek wraz z oznaczeniem poszczególnych serii. Literą „W” w nazwie serii wyróżniono serie przygotowane z udziałem drobnoziarnistego żużlu pomiedziowego (czyli wynalazek), a literą „R” serie porównawcze o tradycyjnym składzie (bez zastosowania drobnoziarnistego żużlu pomiedziowego).

Tabela 1. Skład badanych mieszanek (wszystkie ilości podane w gramach na 1 zarób)

Składnik	Oznaczenie serii							
	35W	35R	30W	30R	25W	25R	20W	20R
Drobnoziarnisty żużel pomiedziowy	345	--	370	--	396	--	424	--
Piasek mielony	--	345	--	370	--	396	--	424
Tlenek wapnia	185	185	160	160	132	132	106	106
Dwuwodny siarczan wapnia*	22,3	22,3	22,3	22,3	22,2	22,2	22,2	22,2
Piasek	1657	1657	1657	1657	1651	1651	1657	1657
Woda	300	300	300	300	300	300	300	300

*) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (w przygotowywanych mieszankach zastosowano tzw. reagips, czyli gips syntetyczny z instalacji odsiarczania spalin)

Masę surowcową przygotowywano dwuetapowo. Najpierw mieszano ze sobą wszystkie składniki suche, do których dodawano wodę i tak przygotowaną masę pozostawiano w cieplarkie w celu dojrzewania. Następnie w zależności od stanu, w jakiej masę wyjęto z cieplarki była ona ewentualnie rozdrabniana i dowlżana, jeśli była taka konieczność i następnie umieszczana w formach. Masę w formach poddawano prasowaniu pod ciśnieniem około 20 MPa. Próbkę po prasowaniu wyjmowano z form pozwalając im obeschnąć z nadmiaru wody i następnie autoklawizowano w temperaturze ok. 180°C pod ciśnieniem 1,4–1,6 MPa przez około 12 godzin.

Otrzymane w powyższy sposób próbki materiałów silikatowych poddano badaniu wytrzymałości na rozciąganie w próbie zginania, wytrzymałości na ściskanie oraz badaniu przewodności cieplnej metodą „hot plate”. Próbkę do czasu badania właściwości cieplnych były przechowywane w laboratorium bez zachowania szczególnego reżimu cieplno-wilgotnościowego.

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie przedstawiono w tabeli 2. Wyniki są średnią z 6 badań w przypadku każdej z serii. Natomiast w tabeli 3 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na zginanie, które są średnią z trzech badań każdej serii.

Tabela 2. Wartości wytrzymałości na ściskanie

	Wytrzymałość serii [MPa]			
	35	30	25	20
Z piaskiem (R)	11,58	7,36	10,66	6,09
Z drobnoziarnistym żużlem pomiedziowym (W)	13,18	10,74	12,02	9,82
Różnica (W/R) [%]	114%	146%	113%	161%

Tabela 3. Wartości wytrzymałości na zginanie

	Wytrzymałość serii [MPa]			
	35	30	25	20
Z piaskiem (R)	4,11	2,90	3,25	2,39
Z drobnoziarnistym żużlem pomiedziowym (W)	4,96	3,87	3,70	3,08
Różnica (W/R) [%]	121%	133%	114%	129%

Wyniki badań wytrzymałości wskazują, że we wszystkich przypadkach wytrzymałość autoklawizowanych mas surowcowych z drobnoziarnistym żużlem pomiedziowym jest wyższa niż wytrzymałość mas o tym samym składzie wykonanych z wykorzystaniem wyłącznie piasku, w tym piasku mielonego.

Miarą izolacyjności cieplnej materiałów jest współczynnik przewodności cieplnej, którego wartości zamieszczono w tabeli 4. Są one średnią z 6 pomiarów w przypadku każdej serii.

Tabela 4. Wartości współczynnika przewodności cieplnej

	Przewodność cieplna serii [W/m·K]			
	35	30	25	20
Z piaskiem (R)	1,59	1,60	1,25	1,51
Z drobnoziarnistym żużlem pomiedziowym (W)	1,40	1,26	1,03	1,47
Różnica [%]	88%	79%	82%	97%

Wyniki badania współczynnika przewodności cieplnej wskazują, że masy surowcowe przygotowane z zastosowaniem drobnoziarnistego żużlu pomiedziowego po autoklawizacji charakteryzują się niższą przewodnością cieplną, a więc zwiększoną izolacyjnością.

Podsumowując, należy stwierdzić, że będąca przedmiotem wynalazku masa surowcowa do wykonywania autoklawizowanych elementów silikatowych zawierająca drobnoziarnisty żużel pomiedziowy w ilości od 15% do 20% masy wszystkich suchych składników ma po autoklawizacji korzystniejsze właściwości mechaniczne i cieplne od mas wykonanych z tradycyjnych składników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie drobnoziarnistego odpadowego żużlu pomiedziowego jako dodatku do masy surowcowej do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych **znamiennie tym**, że stosuje się drobnoziarnisty, mielony żużel pomiedziowy, który stanowi 15–20% wag. masy w odniesieniu do wszystkich stałych składników masy surowcowej.
2. Sposób wytwarzania autoklawizowanych wyrobów silikatowych polegający na tym, że miesza się suche składniki obejmujące tlenek wapnia, gips dwuwodny oraz drobnoziarnisty żużel pomiedziowy i piasek, następnie dodaje się wodę i po wymieszaniu prowadzi się dojrzewanie masy surowcowej w podwyższonej temperaturze, a następnie masę umieszcza się w formach, prasuje się pod ciśnieniem i poddaje autoklawizacji **znamiennie tym**, że stosuje się 15–20% wag. drobnoziarnistego żużlu pomiedziowego w odniesieniu do stałych składników masy surowcowej, a dojrzewanie masy surowcowej w podwyższonej temperaturze prowadzi się w temp. ok. 35–65°C przez 6–24 h, po czym masę umieszcza się w formach i prasuje się pod ciśnieniem 20 MPa przez około 60–120 s.