

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240782**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432090**

(22) Data zgłoszenia: **05.12.2019**

(51) Int.Cl.

**C04B 7/153 (2006.01)**

**C04B 28/08 (2006.01)**

**C04B 18/14 (2006.01)**

**C04B 18/10 (2006.01)**

(54)

**Ekologiczne spoiwo budowlane oraz jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**14.06.2021 BUP 12/21**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**06.06.2022 WUP 23/22**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BARBARA SŁOMKA-SŁUPIK, Paniówki, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Borkowy**

**PL 240782 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ekologiczne spoiwo budowlane oraz jego zastosowanie w budownictwie, w szczególności do wytwarzania konstrukcyjnych i prefabrykowanych elementów, zapraw murarskich, wykorzystywane w specjalnych strefach o podwyższonej wilgotności, gdzie właściwości gotowego wyrobu są uzależnione od możliwości wiązania jonów szkodliwych dla środowiska.

W obecnym stanie wiedzy powszechnie stosowane są zaprawy budowlane w postaci mieszaniny co najmniej jednego spoiwa nieorganicznego, kruszyw, wody, dodatków i domieszek. Stosowane spoiwa w zaprawach, betonach czy mała gabarytowych wyrobach takich jak krawężniki, bloczki bazują głównie na zastosowaniu cementu. Z pojęciem cementu z kolei nierozdzielnie wiąże się pojęcie śladu węglowego. Badania w zakresie materiałów budowlanych koncentrują się obecnie, w myśl założeń gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), na poszukiwaniu rozwiązań pozwalających na uzyskanie tworzywa wykonanego z materiałów odpadowych po procesach wysokotemperaturowych. Materiały odpadowe jednak zawierają pewne ilości szkodliwych, toksycznych dla środowiska związków, jonów metali ciężkich. Obecnie stosuje się żużle, popioły, pyły, których chemiczny skład kolejnych partii jest zmienny, stąd każdorazowo w procesie wytwórczym materiału budowlanego należy podać uzyskany efekt z zaznaczeniem składu użytych materiałów.

Zastosowanie żużla wiąże się z długim czasem wiązania, występowaniem rys, potrzebą ułożenia jego wyrobów w środowisku raczej wilgotnym i dla bezpieczeństwa nie kontaktującym się ze stalowym zbrojeniem, ze względu na nieco obniżony odczyn. Cechami korzystnymi spoiw żużlowych jest wysoka trwałość chemiczna na korozyjne media płynne i wysoka wytrzymałość tego typu geopolimerów ze względu na znikomą lub zerową zawartość wodorotlenku wapniowego. Stąd sugeruje się stosować spoiwo geopolimerowe jako pracujące w warunkach gruntowych, do wykonywania fundamentów, kręgów studni kanalizacyjnych, rur kanalizacji deszczowej, drobnowymiarowych elementów. Problem stanowiąc może stopień toksyczności materiałów odpadowych.

W grupie spoiw budowlanych wyróżnia się spoiwa wapienne, gipsowe i cementowe. W ostatnim czasie poszukuje się rozwiązań bezcementowych spoiw budowlanych, tak zwanych nieorganicznych geopolimerów, amorficznych glinokrzemianów. Prace dotyczące tych zagadnień prowadzone są głównie w jednostkach zagranicznych. W Polsce między innymi J. Mięka, M. Łach, M. Hebda w szeregu anglojęzycznych publikacji podawali wyniki badań głównie wytrzymałości mieszanek, właściwości termicznych, izolacyjnych z zastosowaniem aktywowanego alkaliem popiołu lotnego, pyłów dymnicowych, wulkanicznego tufu filipowickiego, aktywowanego metakaolinu, prowadzili prace nad wiązaniem popiołu ze spalarni odpadów miejskich. Materiały te dodawane są również do cementów jako ich substytuty, tworzą cementy portlandzkie z dodatkami, cementy hutnicze, pucolanowe, wieloskładnikowe. Ze spoiw bezcementowych tworzy się z kolei tzw. „zielone betony”, „eko-betony”.

Celem wynalazku jest wykorzystanie materiałów odpadowych do produkcji spoiwa budowlanego, które ma właściwości „samo-wiążące” metale ciężkie i inne toksyczne substancje występujące w śladowych ilościach w składnikach spoiwa: w żużlach i popiołach.

Cel ten osiągnięto poprzez dodatek zeolitu, którego struktura umożliwia wymianę jonów. Nasączony azotanem wapnia uwalniał jony wapnia do masy spoiwa, co z kolei spowodowało spadek wytrzymałości na ściskanie beleczek z zaprawy o połowę. Tendencja ta nie miała miejsca w przypadku nasączenia zeolitu wodą destylowaną.

Stwierdzono nieoczekiwanie, podczas prowadzonych prac badawczych, że mokra pielęgnacja obniżyła do 7% wartość wytrzymałości na ściskanie po 28 dobach w stosunku do suchej pielęgnacji, ale za to podwyższyła wytrzymałość na zginanie o 50–65%. Dzięki tej właściwości można dobrać sposób pielęgnacji wytworzonych elementów do jakości obciążeń, pod którymi będą pracować.

Ekologiczne spoiwo budowlane na bazie aktywowanego mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego charakteryzuje się tym, że zawiera od 70% do 90% masowych aktywowanego mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego o powierzchni właściwej wg Blaine'a co najmniej 385 m<sup>2</sup>/kg, przy czym stosunek wody aktywującej do żużla jest stały i wynosi 0,65; od 4,5% do 5,5% masowych popiołu lotnego biomasowego o granulacji do 600 μm; od 8% do 12% masowych żużla paleniskowego oraz do 9% masowych pasty zeolitowej, która jest mieszaniną zeolitu i wody lub roztworu azotanu wapnia.

Korzystnie ekologiczne spoiwo budowlane według wynalazku charakteryzuje się tym, że pasta zeolitowa zawiera sproszkowany zeolit o powierzchni właściwej co najmniej 1364 m<sup>2</sup>/kg nasączony uprzednio wodą destylowaną w stałym stosunku masowym wody do zeolitu wynoszącym 0,47.

Korzystnie ekologiczne spoiwo budowlane według wynalazku charakteryzuje się tym, że pasta zeolitowa zawiera zeolit o powierzchni właściwej co najmniej  $1364 \text{ m}^2/\text{kg}$  nasączony uprzednio roztworem azotanu wapnia NitCal w stałym stosunku masowym NitCal do zeolitu wynoszącym 0,8.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie ekologicznego spoiwa budowlanego do wytwarzania zaprawy, która zawiera od 64% do 67% piasku.

Sposób otrzymywania spoiwa polega na tym, że po wymieszaniu zmielonego żużla wielkopieczowego z wodą aktywującą, dodaje się po 5 minutach popiół lotny biomasowy i żużel paleniskowy. Po kolejnych 5 minutach ciągłego mieszania dodaje się pastę zeolitową, którą przygotowano co najmniej 2 doby wcześniej z zeolitu oraz wody destylowanej lub z zeolitu i roztworu NitCal, całość miesza się mechanicznie przez 15 minut do uzyskania jednolitej konsystencji.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest ekologiczność wyrażona w dwóch aspektach: w wykorzystaniu wyłącznie materiałów wtórnych oraz w użyciu dodatków naturalnych imobilizujących metale ciężkie.

Generalnie, mieszanki spoiwa geopolimerowego po stwardnieniu mogą wydzielać do środowiska gruntowego pewne ilości wybranych metali. Aktualne rozporządzenie Ministra Środowiska: Dz.U, 2016 poz. 1395 (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi) wskazuje na niebezpieczne metale: Arsen (As), Bar (Ba), Chrom (Cr), Cyna (Sn), Cynk (Zn), Kadm (Cd), Kobalt (Co), Miedź (Cu), Molibden (Mo), Nikiel (Ni), Ołów (Pb), Rtęć (Hg) i in. Substancje te powodują ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi. Dopuszczalne zawartości tych substancji w glebie [w  $\text{mg}/\text{kg}$  suchej masy części ziemistych gleby (<2 mm)], określone są dla głębokości do 0,25 m ppt. Wynalazek ma uchronić przed możliwością wymywania takich pierwiastków z masy spoiwa.

Przedmiot wynalazku został zilustrowany przykładami.

W poniższych przykładach udziały poszczególnych składników określa się jako procentowy udział masowy. Woda aktywująca wiązanie żużla sporządzana jest z wody destylowanej o przewodności  $\leq 0,06 \mu\text{S}$  oraz aktywatora, którym jest pentahydrat metakrzemianu sodowego  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (w stosunku masowym destylowana woda/aktywator = 4,174).

Technologia przygotowania spoiwa polega na pięciominutowym wymieszaniu MGŻW (mielnego granulowanego żużla wielkopieczowego) z wodą aktywującą mieszadłem mechanicznym, a następnie dodaje się 4,5–5,5% popiołu lotnego biomasowego i 8–12% żużla paleniskowego i ciągle mieszając w czasie 5 minut. Następnie dodaje się do 5% nasączonego zeolitu i miesza przez kolejne 15 minut.

Korzystnie dodaje się piasek w ilości 64–67% całkowitej masy zaprawy, w celu wykonania zaprawy do wytrzymałościowych badań beleczek o wymiarach  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ , według normy PN-EN 1961 dotyczącej wyznaczania wytrzymałości cementu. Otrzymane spoiwo cechuje się dobrą urabialnością, jest plastyczne, po wypełnieniu formy, wystarczy zagęścić ręcznie.

Zmielony zeolit dodano w ilości 5% w celu poprawy urabialności i plastyczności betonu, a ze względu na zawartość CaO zeolit aktywuje reakcje pucolanowe, co może skrócić stosunkowo długi czas wiązania żużla. Ze względu na mikrostrukturę zeolit sorbuje również niektóre wolne jony metali ciężkich. Zeolit nasączono wodą, by nie pochłaniał koloidalnej wody aktywującej. Stosunek wagowy wody do zeolitu wynosił: 0,47. W celu polepszenia reakcji pucolanowych i reakcji wymiany, zeolit opcjonalnie nasączono roztworem o handlowej nazwie NitCal (mieszanina zawierająca wodny roztwór azotanu wapnia wykorzystywana do domieszek betonowych). Reakcje wymiany polegają na wymianie kationów wapnia z kationami metali obecnymi w cieczy spoiwa. Stosunek wagowy azotanu wapnia do zeolitu wynosił: 0,80.

#### Przykład 1

W wariantcie podstawowym, w skład spoiwa żużlowego o nazwie ZK1 wchodzi:

mielony granulowany żużel wielkopieczowy	2 700 gram
woda aktywująca	1 755 gram
żużel paleniskowy	540 gram
popiół lotny biomasowy	270 gram

#### Przykład 2

W wariantcie drugim, spoiwo o nazwie ZK1z10, zostało stworzone na bazie ZK1, ale dodano do tej mieszanki zeolit wstępnie nasączony wodą w celach uzyskania lepszych właściwości reologicznych mieszanki i nie sorbowania wody aktywującej żużel. W skład spoiwa żużlowego o nazwie ZK1z10 wchodzi:

mielony granulowany żużel wielkopiecowy	2 700 gram
woda aktywująca	1 755 gram
żużel paleniskowy	540 gram
popiół lotny biomasy	270 gram
zeolit	270 gram
nasączony wodą destylowaną	126,9 gram

**Przykład 3**

W wariantcie trzecim, spoiwo o nazwie ZK1z10nc, zostało wytworzone na bazie ZK1, do którego dodano zeolit nasączony roztworem azotanu wapnia o handlowej nazwie NitCal, przynajmniej 2 doby przed zastosowaniem. Jony azotu i wapnia zabsorbowane przez zeolit mogą po zmieszaniu z innymi składnikami spoiwa ulegać wymianie na jony znajdujące się w mieszance, co tworzy spoiwo jeszcze bardziej ekologicznym wskutek immobilizowania jonów metali, a uwolniony wapń bierze udział w reakcjach pucolanowych. W skład spoiwa żużlowego o nazwie ZK1z10nc wchodzi:

mielony granulowany żużel wielkopiecowy	2 700 gram
woda aktywująca	1 755 gram
żużel paleniskowy	540 gram
popiół lotny biomasowy	270 gram
zeolit	270 gram
nasączony NitCal	216 gram

W związku z tym, że w praktyce budowlanej nie używa się samego spoiwa, a co najmniej spoiwa z niereaktywnymi wypełniaczami, poniżej podano 3 przykłady, w których uwzględniono kruszywo używane do badań wytrzymałościowych spoiwa, czyli piasek normowy wg EN 196-1.

przykłady	mieszanka	MGŻW	woda aktywująca	piasek	żużel paleniskowy	popiół biomasowy	zeolit	nasączenie zeolitu	
								NitCal	woda
Przykład 1	ZK1	2700	1755	10530	540	270	-	-	-
Przykład 2	ZK1z10	2700	1755	10530	540	270	270	-	126,9
Przykład 3	ZK1z10nc	2700	1755	10530	540	270	270	216	-

Tablica. Przykłady mieszanek zapraw i masy składników mieszanki zaprawy na spoiwie żużlowym, w gramach.

Powyższe przykłady zapraw cechowały się właściwościami mechanicznymi, które przedstawiono w poniższych tablicach. Beleczki zapraw dojrzewały w kartonowych pojemnikach. Ich wytrzymałość na zginanie przy rozciąganiu malała w czasie. Zwiększała się w czasie wytrzymałość na ściskanie. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie miały próbki ZK1z10. Wykonano również badanie porównujące wpływ mokrej i suchej pielęgnacji po 28 dobach hydratacji, przy czym zanurzenie nastąpiło w 3 dobie, po rozformowaniu.

Wyniki pokazały, że wskutek mokrej pielęgnacji wartości wytrzymałości na ściskanie zmalały, ale za to zwiększyła się wartość wytrzymałości na zginanie.

Czas hydratacji, tyg.	ZK1		ZK1z10		ZK1z10nc	
	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa
1	3,6	16,0	3,6	18,7	3,0	9,8
2	-	-	3,0	24,7	2,7	12,0
3	3,2	24,0	3,5	26,5	2,2	12,4
8	2,9	31,0	2,7	30,3	1,0	15,6

Tab. Wytrzymałość spoiw po 1, 2, 3, 8 tygodniach hydratacji w suchych warunkach

Pielęgnacja, 28d	ZK1		ZK1z10		ZK1z10nc	
	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa	Zginanie, MPa	Ściskanie, MPa
Mokra	7,5	25,5	7,8	26,3	5,5	13,8
Sucha	3,5	27,5	2,8	28,2	2,5	14

Tab. Wytrzymałość spoiw po 28 dobach hydratacji w zanurzeniu i w warunkach suchych

Przeprowadzone badania na wymywalność według autorskiej metody wykazały, że spośród zbadanych zawartość takich metali jak: Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, z których większość znajdowała się w składnikach mieszanek, jedynie w przypadku 28 doby hydratacji poziom miedzi był w okolicach najniższego dopuszczalnego dla gruntów z podgrupy II-1 (wg Dz.U. 2016 poz. 1395). W dalszym czasie hydratacji miedź była już efektywniej sorbowana w mieszkach spoiwowych. Zaleca się więc używać tych spoiw do gruntów pozostałych 5 (pod)grup, albo do elementów prefabrykowanych, wbudowanych w konstrukcje po 56 dobie. Nasączenie zeolitu solą wapniową spowodowało znaczące związanie cynku i ołowiu w pierwszych dobach hydratacji. Zeolit wiąże fizycznie również siarczan w pierwszych dobach hydratacji, jednak w dalszym czasie wiązanie to jest efektywne jedynie po nasączeniu zeolitu solą wapniową. Brak zeolitu w mieszkach spowodował wydzielanie się w późniejszym czasie (56d) związanego wcześniej żelaza. Modyfikacje składu nie miały większego wpływu na udział jonów chlorkowych. Udział agresywnego dwutlenku węgla zwiększył się w czasie trwania hydratacji w mieszkach ZK1 (przykład 1) i ZK1z10 (przykład 2), bez dodatkowego źródła wapnia. Natomiast brak zeolitu wiąże się z malejącą w czasie zawartością ogólnego węgla organicznego.

Skład kompozytów podany w 3 przykładach, w których zastosowano spoiwo żuźłowe pozwala na otrzymanie tworzywa o bardzo wysokiej odporności na korozję chemiczną. Wynika to z głównej zawartości mielonego żuźła w tych mieszkach (100% spoiwa), co powoduje, że w produktach hydratacji nie ma najsłabszej fazy, jaką jest portlandyt. Jakkolwiek nasączenie zeolitu azotanową solą wapnia w ZK1z10nc znacząco obniżyło wytrzymałość. Uzyskano również materiał imobilizujący metale zawarte w surowcach wtórnych, czyli składnikach spoiwa.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Ekologiczne spoiwo budowlane na bazie aktywowanego mielonego granulowanego żuźła wielkopieczowego, **znamiennie tym**, że zawiera od 70% do 90% masowych aktywowanego mielonego granulowanego żuźła wielkopieczowego o powierzchni właściwej wg Blaine'a co najmniej 385 m<sup>2</sup>/kg, przy czym stosunek wody aktywującej do żuźła jest stały i wynosi 0,65; od 4,5% do 5,5% masowych popiołu lotnego, biomasowego o granulacji do 600 μm; od 8% do 12% masowych żuźła paleniskowego oraz do 9% masowych pasty zeolitowej, która jest mieszaniną zeolitu i wody lub roztworu, azotanu, wapnia.
2. Ekologiczne spoiwo budowlane według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że pasta zeolitowa zawiera sproszkowany, zeolit o powierzchni właściwej co najmniej 1364 m<sup>2</sup>/kg nasączony uprzednio wodą destylowaną w stałym stosunku masowym wody do zeolitu wynoszącym 0,47.
3. Ekologiczne spoiwo budowlane według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że pasta zeolitowa zawiera zeolit o powierzchni właściwej co najmniej 1364 m<sup>2</sup>/kg nasączony uprzednio roztworem azotanu wapnia NitCal w stałym stosunku masowym NitCal do zeolitu wynoszącym 0,8.
4. Zastosowanie ekologicznego spoiwa budowlanego określonego w zastrz. 1 do wytwarzania zaprawy, która zawiera od 64% do 67% piasku.