

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234362**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428912**

(51) Int.Cl.

**C04B 18/08 (2006.01)**

**B09B 3/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **13.02.2019**

(54)

**Sposób wytwarzania kruszywa lekkiego i kruszywo lekkie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**29.07.2019 BUP 16/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.02.2020 WUP 02/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAŁGORZATA FRANUS, Prawiedniki, PL**

**RAFAŁ PANEK, Lublin, PL**

**WOJCIECH FRANUS, Prawiedniki, PL**

**JAROSŁAW MADEJ, Lublin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Maciej Nowicki**

**PL 234362 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kruszywa lekkiego pozwalający na obniżenie temperatur technologicznych i zastosowaniu popiołów lotnych i roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów oraz kruszywo lekkie uzyskane tym sposobem.

Dotychczas znanych jest wiele sposobów wytwarzania kruszyw lekkich. Do najbardziej popularnych należą metody polegające na wypaleniu gliny i dodatków w temperaturach od około 900 do 1300°C.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL418532 (A1) znane jest wytwarzanie kruszywa lekkiego na bazie popiołów i pyłów dymnicowych ze spalania węgla kamiennego, węgla brunatnego i/lub biomasy, w warunkach energooszczędnych. Proces obejmuje mieszanie, zarabianie mieszanek surowcowych, ich rozdrabnianie, aglomerowanie, transportowanie, suszenie oraz wypalanie i spiekanie ziaren kruszywa, osiągając na wyjściu z pieca szybko-obrotowego temperaturę około 1000°C. Wypalony granulát poddaje się spiekaniu w temperaturze do 1250°C, zaś po zakończeniu spiekania, materiał poddaje się chłodzeniu, kierując powietrze podgrzane w tym etapie do pieca szybko-obrotowego i/lub suszarni, odbierając ochłodzone lekkie kruszywo.

Z dokumentu patentowego nr RU2665334 (C1) znane jest wytwarzanie kruszywa lekkiego z gliny, odpadów zawierających żelazo ze stacji odżelaziania wody, odpady przy wytwarzaniu monomeru w postaci wodnego roztworu soli sodowych zawierających  $\text{NaCO}_3$  w ilości 6–58%,  $\text{NaOH}$  od 2 do 5%,  $\text{NaCl}$  w ilości 1–3%,  $\text{NaS}$  w ilości 0,1–1%,  $\text{HO}$  w ilości 32–55,7%, zanieczyszczenia organiczne w ilości 5–12%. Zastosowanie omawianych dodatków zwiększa wytrzymałość i mrozoodporność kruszywa lekkiego.

Z dokumentu patentowego nr RU2660971 (C1) znane jest wytwarzanie lekkich kruszyw kompozytowych z papieru z makulatury zwilżanego 10% roztworem szkła wodnego oraz spoiwa gipsowo-cementowo-pucolanowego. Wykorzystane składniki w postaci mikrokrzemionki, gipsu o wysokiej wytrzymałości, cementu portlandzkiego, szkła wodnego, odpadu papierowego upraszczają technologię produkcji kruszyw, zmniejszają ich gęstość nasypową i przewodność cieplną wyrobów i konstrukcji budowlanych.

Z opisu patentowego nr KR101870332 (B1) znana jest metoda wytwarzania sztucznego kruszywa lekkiego ze sproszkowanego odpadu węglowego oraz wody. Technologia produkcji kruszyw opiera się na zastosowaniu urządzeń do wstępnego rozdrabniania odpadów, sorteru grawitacyjnego oddzielającego węgiel od proszku węglowego (odpad) dostarczanego z urządzenia rozpylającego, mieszalnika, mieszadła, urządzenia do formowania i kształtowania sferycznych kruszyw, pieca oraz sorteru.

Z opisu zgłoszenia patentowego nr WO2018121697 (A1) znana jest metoda wytwarzania ultralekkiego i wysokowytrzymałościowego kruszywa lekkiego z popiołu lotnego z dodatkiem wody i plastyfikatora. Gęstość otrzymanego kruszywa wynosi 300–600  $\text{kg/m}^3$ , a wytrzymałość na miażdżenie 4–8 MPa. Znane jest kruszywo lekkie popiołoporytowe POLLYTAG uzyskiwane w wyniku granulowania i spiekaniu popiołu lotnego w temperaturze 1000–1350°C i posiadające Certyfikat Zgodności nr 1488-CPD-0011. Otrzymane kruszywa w zależności od frakcji (4–8 mm, 6–12 mm, 0,5–4 mm, 2–5 mm) mają gęstość nasypową w stanie luźnym 650–850  $\text{kg/m}^3$ , gęstość pozorną do 1,45  $\text{g/cm}^3$ . Wytrzymałość na ściskanie wynosi do 12 MPa, porowatość – 40%, nasiąkliwość po 30 min do 16%, nasiąkliwość po 24 godzinach do 20%, mrozoodporność do 5% ubytku masy, punkt mięknięcia 1250°C, topnienia 1350°C, płynięcia 1400°C. Wykazują brak reaktywności alkaicznej.

Z chińskiego opisu zgłoszenia patentowego nr CN106478117 (A) znany jest sposób wytwarzania kruszywa lekkiego z gliny kaolinowej w urządzeniu mikrofalowym, w którym temperatura w czasie od 5 do 30 minut wzrasta stopniowo od 350°C do 950°C około 20–100°C/minutę. Ochłodzony produkt w temperaturze pokojowej spieka się w piecu przez okres 1–4 godzin w temperaturze 1100°C a następnie w temperaturze 1200–1500°C. Otrzymane kruszywo jest ogniotwale, o wysokiej wytrzymałości i porowatości zamkniętej.

Z opisu patentowego PL224734 (B1) znany jest sposób wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych i  $\text{NaOH}$ , który polega na tym, że do reaktora wprowadzono 90 l wody i podawano  $\text{NaOH}$  w formie granulki w ilości 12 kg po czym mieszano za pomocą mieszadła oraz pompy membranowej. Następnie dodano substrat reakcji syntezy, którym był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennych, który po uzyskaniu zadanej masy został zsypywany do ww. reaktora w ilości 20 kg. Następnie całość mieszaniny podgrzano. Po osiągnięciu temperatury 60°C w reaktorze uruchomiono sekwencyjnie mieszadło z pompą membranową aż do ogrzania do zadanej temperatury 90°C. Po osiągnięciu zadanego

czasu reakcji i temperatury reakcji partie produktu reakcji skierowano na prasę hydrauliczną, w której oddzielono powstały materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH.

Technologię produkcji lekkich kruszyw budowlanych z popiołów lotnych-FASLA (Fly Ash Super Light Aggregate) opracowała grupa naukowców z Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie w ramach projektu „Nowa generacja lekkich kruszyw budowlanych z popiołów lotnych”. Materiałem wyjściowym do otrzymania kruszyw była zawiesina gliny lub bentonitu i popiołów lotnych, które wypalono na taśmie spiekalniczej lub w piecu obrotowym. W wyniku badań otrzymano kruszywa lekkie o gęstości nasypowej 400–600 kg/m<sup>3</sup> i gęstości ziarna 1000–1300 kg/m<sup>3</sup>, które można wykorzystać do betonów lekkich i konstrukcji betonowych (<http://icimb.pl/krakow/fasla>).

Sposobem wytwarzania kruszywa lekkiego nazwie „Stargran” jest zastosowanie popiołów fluidalnych, które opisano w publikacji Hycnar J. J., Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych, Wydawnictwo Górnicze, Katowice, 2006. Kruszywo otrzymano w wyniku zgranulowania popiołów lotnych z kotłów fluidalnych oraz procesowi naparzania granulatu parą wodną. Spełnia wymagania dla kruszyw budowlanych do betonów lekkich, materiału do ulepszania nawierzchni dróg gruntowych, do podszadzenia podziemnych wyrobisk oraz jako środek do makroniwelacji i prekonsolidacji terenów zdegradowanych.

Z artykułu Sokołowski J., Wytwarzanie lekkich kruszyw budowlanych z popiołów lotnych ze spalania węgla jako ekologiczna metoda zagospodarowania odpadów, Przemysł Chemiczny, nr 84/2, s. 110–113, 2005, znane są metody otrzymywania kruszyw lekkich z popiołów elektrowniowych, które obejmują zestawienie mieszaniny surowców, aglomerację nadawy, utwardzenie ziaren i sortowanie gotowego produktu. Zestawienie nadawy surowców stosowanych do otrzymania kruszywa lekkiego jest w dużym stopniu związane ze sposobem utwardzania kruszywa. W przypadku produkcji kruszyw spiekanych nadawa składa się z popiołów, wody i kilkuprocentowego dodatku czynnika ułatwiającego aglomerację. Zwykle jest to glina lub bentonit (str. 111, kolumna 1).

Krajowymi odpowiednikami wyżej opisanej technologii są technologie produkcji kruszyw Cegran, Megran i Pregran.

Z publikacji Król M., Wons W., Brylska E., Wróbel B., Mozgawa W., Wypalane kruszywo lekkie z dodatkiem zeolitów po sorpcji substancji ropopochodnych, Materiały Ceramiczne 68, 3, ISSN 1505–1269, s. 259–265, 2016, znane jest wypalane kruszywo lekkie z dodatkiem zeolitów po sorpcji substancji ropopochodnych. W artykule opisano wykorzystanie zużytego sorbentu zeolitowego jako składnika modyfikującego skład mieszanki surowcowej do otrzymywania wypalanego kruszywa lekkiego oraz przedstawiono metody pomiarowe wraz z wykonywanymi badaniami mającymi na celu określenia składu fazowego kruszywa lekkiego wraz z dyfraktogramami i widmami IR potwierdzającymi uzyskane rezultaty.

Z artykułu Franus M., Bandura L., Właściwości kruszyw lekkich modyfikowanych zużytymi sorbentami mineralnymi, Budownictwo i Architektura, vol. 13, nr 2, s. 73–83, 2014, znane są właściwości kruszyw lekkich modyfikowanych zużytymi sorbentami mineralnymi w postaci naturalnego klinoptilolitu i zeolitu syntetycznego Na-P1 po sorpcji substancji ropopochodnych. W publikacji przedstawiono metody określania składu zarówno mineralnych surowców stosowanych do wytwarzania kruszywa lekkiego jak i otrzymanych z nich kruszyw.

Znany jest również z artykułu Chiou I.-J., Wang K.-S., Chen Ch.-H., Lin Y.-T., Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, Waste Management, nr 26 s. 1453–1461, 2006, sposób wytwarzania kruszywa lekkiego z osadów ściekowych w ilości 10%, 20%, 30% wagowych i z popiołów z osadów ściekowych, które zmieszano i wypalono w temperaturze 1050°C, 1100°C i 1150°C przez 10 i 20 minut. Wzrost temperatur wypalania kruszyw zawierających 10% wag. osadów ściekowych obniża ich gęstość nasypową. Najniższą gęstość nasypową mają kruszywa z udziałem 20% i 30% osadów ściekowych wypalane w temperaturze 1100°C przez 10 minut i wynosi odpowiednio 0,78–0,82 i 0,76–0,83 g/cm<sup>3</sup>. Kruszywo z dodatkiem 10% osadów ściekowych i 90% popiołów z osadów ściekowych wypalane w temperaturze 1050°C przez 10 minut ma najwyższą gęstość, która wynosi 1,78 g/cm<sup>3</sup>, nasiąkliwość równą 30,49%. Wzrost temperatury i czasu wypalania kruszyw obniża ich nasiąkliwość.

Znany jest z artykułu Wainwright P. J., Cresswell D. J. F., Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln, Waste Management, nr 26, s. 241–246, 2001, sposób wytwarzania kruszyw lekkich z popiołów lotnych w ilości 82% i gliny – 18%. Zgranulowany materiał wypalano od 5 do 40 minut w temperaturze 700–800°C. Gęstość właściwa otrzymanego kruszywa wynosi 1,9 g/cm<sup>3</sup>, gęstość nasypowa w stanie luźnym 920 kg/m<sup>3</sup>, gęstość nasypowa w stanie zagęszczonym – 1036 kg/m<sup>3</sup>, nasiąkliwość –12,7%.

Sposobem wytwarzania kruszywa lekkiego jest zastosowanie popiołów lotnych, które opisano w publikacji Cheeseman C. R., Makinde A., Bethanis S., Properties of lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash, Resources, Conservation and Recycling nr 43, s. 147–162, 2005. Popiół lotny zmieszano z wodą w ilości około 24% do konsystencji ułatwiającej formowanie granulki o średnicy 8–10 mm, które suszono przez 24 godziny w temperaturze 105°C, a następnie wypalono w piecu w temperaturach od 1000°C do 1060°C. Otrzymane kruszywa mają gęstość od 1,4 g/cm<sup>3</sup> do 1,6 g/cm<sup>3</sup>, nasiąkliwość zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wypalania od 16% do 10%, a najwyższa wytrzymałość na miążdżenie wynosi 5,5 MPa w temperaturze 1020°C.

Znany jest z artykułu Wang K.-S., Sun Ch.-J., Yeh Ch.-Ch., The thermotreatment of MSW incinerator fly ash for use as an aggregate: a study of the characteristics of size-fractioning, Resources, Conservation and Recycling, nr 35, s. 177–190, 2002, sposób otrzymywania kruszywa lekkiego z popiołów lotnych o różnych rozmiarach ziaren, które wypalano przez 1 godzinę w temperaturze od 400 do 1000°C. Wytrzymałość na ściskanie kruszyw zmniejsza się wraz ze wzrostem wielkości cząstek popiołów i osiąga wartość maksymalną 68,5 MPa w temperaturze 800°C.

Możliwe jest wytwarzanie kruszywa lekkiego z popiołów lotnych i pyłu kamiennego. Sposób ten został opisany w publikacji Han M.-Ch., Han D., Shin J.-K., Use of bottom ash and stone dust to make lightweight aggregate, Construction and Building Materials, nr 99, s. 192–199, 2015. Pył kamienny i popiół lotny zmieszano w proporcjach 2:8, 4:6, 6:4, and 8:2 poprzez dodanie wody i zgranulowano do frakcji o średnicy ziaren 20 mm. Wysuszone kruszywa w temperaturze 105°C wypalano przez 15 minut w temperaturach 1100°C i 1150°C. Otrzymane kruszywa lekkie o gęstości 1,46 g/cm<sup>3</sup>, współczynnika absorpcji 8,5% mogą stanowić materiał do produkcji betonów lekkich.

Znany jest z monografii Bobrowski A., Gawlicki M., Łagosz A., Nocuń Wczelik W., Cement, „Metody badań. Wybrane kierunki stosowania”, sposób potwierdzający obecność i identyfikację faz krystalicznych, bezpostaciowych oraz mieszaniny glinokrzemianów metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Metoda ta polega na przypisaniu pikom zarejestrowanym na dyfraktogramie odpowiadających im wartości  $d_{hkl}$  (odległości międzypłaszczyznowych) i intensywności w celu uzyskania informacji stanowiących podstawę do dokonania identyfikacji fazy na podstawie danych zawartych w kartach identyfikacyjnych ICDD (International Center for Diffraction Data) lub w innych bazach danych. Dyfraktometr współpracujący on-line z komputerem umożliwia dokonanie po zakończeniu pomiaru szybkiego przeglądu kartotek ICDD i prezentację faz w analizowanym preparacie.

Znany jest z artykułu Martin M.I., Andreol F., Barbieri L., Bondioli F., Lancellotti I., Ma J. Rincón, M. Romero M., Crystallisation and microstructure of nepheline-forsterite glass-ceramics, Ceramics International, nr 39, s. 2955–2966, 2013, sposób otrzymywania ceramiki forsterytowo-nefelinowej metodą spiekania przy wykorzystaniu łusek ryżowych (RHA) jako źródła krzemionki. Charakterystyka mineralogiczna przeprowadzona za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdza, że w wyniku dewitryfikacji powstaje materiał szklano-ceramiczny złożony z nefelinu i forsterytu.

Znany jest z artykułu Guzmán-Carrillo H.R., Pérez J.M., Romero M., Crystallisation of nepheline-based glass frits through fast-firing process, Journal of Non-Crystalline Solids, nr 470, s. 53–50, 2017, sposób otrzymywania spiekanych materiałów szklano-ceramicznych z mieszaniny popiołu lotnego w ilości 58,5% wagowo, żużlu metalurgicznego–31,5% wag. i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> w ilości 10% wagowych, które wypalono w temperaturze 1450°C. W wyniku obróbki termicznej otrzymano spiek szklano-ceramiczny wykazujący właściwości technologiczne dla zastosowań w budownictwie (płytki i okładziny), który zawiera nefelin, mieszaninę melilitu i augitu.

Celem wynalazku jest otrzymanie kruszywa lekkiego z wykorzystaniem popiołów lotnych i roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów będącego wodnym roztworem NaOH przy użyciu mikrofal.

Istotą sposobu wytwarzania kruszywa lekkiego z popiołów lotnych i gliny jest to, że do mieszaniny powstałej z popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego w ilości od 75% do 95% masowych suchej mieszaniny i gliny w ilości od 5% do 25% masowych suchej mieszaniny dodaje się roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu NaOH, w ilości od 80 do 110% masowych suchej mieszaniny, po czym całość miesza się do uzyskania plastycznej konsystencji i tworzy granule o średnicy od 8 do 16 mm, które suszy się w temperaturze pokojowej przez okres od 1 h do 1,5 h. Granule poddaje się działaniu mikrofal o minimalnej mocy 1000 W przez okres od 3 do 5 min, wskutek czego wytwarza się granule z popiołów lotnych, gliny i glinokrzemianu o strukturze nefelinu.

Istotą kruszywa lekkiego zawierającego popiół lotny i glinę jest to, że składa się z popiołów lotnych w ilości od 45,73 do 49,95% masowych suchej mieszaniny, gliny w ilości od 2,63 do 15,24% masowych suchej mieszaniny oraz glinokrzemianu o strukturze nefelinu w ilości od 39,03 do 47,42% masowych

suchej mieszaniny powstałego po odparowaniu poreakcyjnego roztworu wodnego NaOH po syntezie zeolitów przez suszenie i działanie mikrofal.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest to, że stosuje się popiół lotny, który jest ubocznym produktem spalania węgla kamiennego, co wpływa na obniżenie kosztów wytwarzania kruszywa lekkiego oraz na zmniejszenie odpadów ze spalania węgla kamiennego w elektrowniach i elektrociepłowniach. Dodatkowo korzystnym aspektem jest zastosowanie roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów, które pozwala na jego zagospodarowanie.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest obniżenie energii i temperatury utwardzania kruszyw lekkich poprzez zastosowanie mikrofal co wiąże się z niższą energią i temperaturą uzyskania kruszyw lekkich z popiołów lotnych. Dodatkowo sposób według wynalazku pozwala na zmniejszenie emisji związków niebezpiecznych wydobywających się podczas produkcji kruszywa. Kolejną zaletą jest zmniejszenie zużycia nieodnawialnych naturalnych surowców mineralnych, zmniejszenie opłat za każdą tonę wydobytego surowca oraz zmniejszenie powierzchni składowania odpadów a tym samym opłat z tym związanych. Dodatkowo zastosowanie jest uniwersalne – wynalazek może być stosowany w geotechnice, ogrodnictwie, inżynierii środowiska i w budownictwie.

Sposób obniżenia temperatur technologicznych kruszywa lekkiego według wynalazku zachowuje właściwości fizykomechaniczne wyprodukowanych kruszyw lekkich takie jak posiadają kruszywa wypalane w temperaturach od 900 do 1300°C, w tym gęstość właściwą, gęstość pozorną, gęstość nasypową, nasiąkliwość, odporność na miazdzenie.

#### P r z y k ł a d 1

Kruszywo lekkie, przeznaczone do produkcji betonu lekkiego, przygotowywano w laboratorium według składu przedstawionego w tabeli 1.

T a b e l a 1. Udział procentowy składników mieszaniny w pierwszym przykładzie wykonania

Nazwa składnika mieszaniny	Udział masowy składników w mieszaninie [%]
Popiół lotny z węgla kamiennego o powierzchni właściwej 11,8 m <sup>2</sup> /g	75
Gлина 0,063/0,1 mm	25

Osobno wytworzono roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów będący wodnym roztworem NaOH w ten sposób, że do reaktora opisanego w opisie patentowym nr PL224734 (B1) wprowadzono 90 l wody i podawano NaOH w formie granulek w ilości 12 kg po czym mieszano za pomocą mieszadła oraz pompy membranowej. Następnie dodano substrat reakcji syntezy, którym był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennych o składzie: 42,02% wagowych SiO<sub>2</sub>, 19,77% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,18% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,29% wagowych K<sub>2</sub>O, 1,33% wagowych TiO<sub>2</sub>, 1,30% wagowych CaO, 1,23% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,69% wagowych MgO, 0,35% wagowych SO<sub>3</sub>, 0,15% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 0,13% wagowych SrO, 0,10% wagowych BaO, 0,09% wagowych NiO, 0,08% wagowych MnO, 0,06% wagowych V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i stratach prażenia 24,23%, który został zsypywany do ww. reaktora w ilości 20 kg. Następnie całość mieszaniny podgrzano. Po osiągnięciu temperatury 60°C w reaktorze uruchomiono sekwencyjnie mieszadło z pompą membranową aż do ogrzania do zadanej temperatury 90°C. Po osiągnięciu zadanej temperatury 36 h system grzania wyłączono. Partie produktu reakcji skierowano na prasę hydrauliczną, w której oddzielono materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH.

Osobno do popiołu lotnego pochodzącego ze spalania z węgla kamiennego o powierzchni właściwej 11,8 m<sup>2</sup>/g, o którym mowa w tab. 1, o składzie: 47,80% wagowych SiO<sub>2</sub>, 21,96% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,58% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,14% wagowych CaO, 2,35% wagowych K<sub>2</sub>O, 1,71% wagowych MgO, 1,15% wagowych TiO<sub>2</sub>, 0,92% wagowych Na<sub>2</sub>O, 0,69% wagowych SO<sub>3</sub>, 0,26% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,13% wagowych BaO, 0,12% wagowych Ag<sub>2</sub>O, 0,11% wagowych NiO, 0,10% wagowych V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,09% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 0,09% wagowych MnO, 0,05% wagowych SrO, stratach prażenia 9,75% w ilości 200 g – 75% suchej mieszaniny, dodano glinę 0,063/0,1 mm z kopalni kruszyw lekkich w Mszczonowie w ilości 66,67 g – 25% masowych suchej mieszaniny i mieszano przez 1 min w mieszadle.

Do powstałej mieszaniny o łącznej masie 226,67 g – 100% masowych suchej mieszaniny dodano roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu NaOH, otrzymanego według powyżej przedstawionej procedury, w ilości 80% masowo suchej mieszaniny – 213,34 g i mieszano przez kolejne 180 s aż do uzyskania plastycznej konsystencji. Z dokładnie zhomogenizowanego zarobu wyrobiono ręcznie granule o średnicy od 8 do 16 mm i suszono w temperaturze 22°C przez 1 h. Po suszeniu, próbki przeniesiono do mikrofal gdzie poddano je działaniu mikrofal o mocy 1000 W przez czas 3 min w celu utwardzenia. Wskutek procesu suszenia i działania mikrofal nastąpił 20% ubytek roztworu poreakcyjnego. W wyniku tego powstało kruszywo lekkie o składzie: 45,73% masowych suchej mieszaniny popiołów lotnych, 15,24% masowych suchej mieszaniny gliny oraz 39,3% masowych suchej mieszaniny mieszaniny w postaci glinokrzemianu o strukturze nefelinu, który rozpoznano w badaniu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) na podstawie charakterystycznych odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl} = 3,003 \text{ \AA}$ ,  $3,268 \text{ \AA}$ ,  $2,342 \text{ \AA}$ ,  $1,931 \text{ \AA}$ .

Wytworzone kruszywa lekkie poddano badaniom, których średnie wyniki przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Wartości parametrów kruszyw lekkich wytworzonych w pierwszym przykładzie wykonania

Właściwości	Jednostka	Wyniki badań kruszywa lekkiego
Gęstość właściwa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[kg/m <sup>3</sup> ]	2440
Gęstość objętościowa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[kg/m <sup>3</sup> ]	1670
Gęstość nasypowa kruszyw wg PN-EN-1097-3 – w stanie luźnym – w stanie zagęszczonym	[kg/m <sup>3</sup> ]	900 1000
Jamistość wg PN-EN-1097-3	[%]	59
Porowatość wg PN-EN-1097-3	[%]	31,5
Nasiąkliwość wg PN-EN-1097-3	[%]	12,5
Odporność na miazdzenie wg PN-EN 13055	[MPa]	0,78

#### P r z y k ł a d 2

Kruszywo lekkie, przeznaczone do produkcji betonu lekkiego, przygotowywano w laboratorium według składu przedstawionego w tabeli 3.

T a b e l a 3. Udział procentowy składników mieszaniny w drugim przykładzie wykonania

Nazwa składnika Mieszaniny	Udział masowy składników w mieszaninie [%]
Popiół lotny z węgla kamiennego o powierzchni właściwej 11,8 m <sup>2</sup> /g	95
Glina 0,063/0,1 mm	5

Osobno wytworzono roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów będący wodnym roztworem NaOH, w ten sposób, że do reaktora opisanego w opisie patentowym nr PL224734 (B1) wprowadzono 90 l wody i podawano NaOH w formie granulek w ilości 12 kg po czym mieszano za pomocą mieszadła oraz pompy membranowej. Następnie dodano substrat reakcji syntezy, którym był popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennych o składzie: 42,02% wagowych SiO<sub>2</sub>, 19,77% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,18% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,29% wagowych K<sub>2</sub>O, 1,33% wagowych TiO<sub>2</sub>, 1,30% wagowych CaO, 1,23%

wagowych  $P_2O_5$ , 0,69% wagowych  $MgO$ , 0,35% wagowych  $SO_3$ , 0,15% wagowych  $ZrO_2$ , 0,13% wagowych  $SrO$ , 0,10% wagowych  $BaO$ , 0,09% wagowych  $NiO$ , 0,08% wagowych  $MnO$ , 0,06% wagowych  $V_2O_5$  i stratach prażenia 24,23%, który po uzyskaniu zadanej masy został zsypywany do ww. reaktora w ilości 20 kg. Następnie całość mieszaniny podgrzano. Po osiągnięciu temperatury  $60^\circ C$  w reaktorze uruchomiono sekwencyjnie mieszadło z pompą membranową aż do ogrzania do zadanej temperatury  $90^\circ C$ . Po osiągnięciu zadanego czasu reakcji 36 h system grzania wyłączono. Partie produktu reakcji skierowano na prasę hydrauliczną, w której oddzielono materiał zeolitowy od roztworu wodnego  $NaOH$ .

Osobno do popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla kamiennego o powierzchni właściwej  $11,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , o którym mowa w tab. 2 o składzie: 47,80% wagowych  $SiO_2$ , 21,96% wagowych  $Al_2O_3$ , 9,58% wagowych  $Fe_2O_3$ , 3,14% wagowych  $CaO$ , 2,35% wagowych  $K_2O$ , 1,71% wagowych  $MgO$ , 1,15% wagowych  $TiO_2$ , 0,92% wagowych  $Na_2O$ , 0,69% wagowych  $SO_3$ , 0,26% wagowych  $P_2O_5$ , 0,12% wagowych  $Ag_2O$ , 0,13% wagowych  $BaO$ , 0,11% wagowych  $NiO$ , 0,10% wagowych  $V_2O_5$ , 0,09% wagowych  $ZrO_2$ , 0,09% wagowych  $MnO$ , 0,05% wagowych  $SrO$ , stratach prażenia 9,75 % w ilości 200 g – 95% suchej mieszaniny, dodano glinę 0,063/0,1 mm z kopalni kruszyw lekkich w Mszczonowie w ilości 10,5 g – 5% suchej mieszaniny i mieszano przez 1 min w mieszadle.

Do powstałej mieszaniny o łącznej masie 210,5 g – 100% masowych suchej mieszaniny dodano roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu  $NaOH$ , otrzymanego według powyżej przedstawionej procedury, w ilości 110% masowo suchej mieszaniny – 232 g i mieszano przez kolejne 180 s aż do uzyskania plastycznej konsystencji. Z dokładnie zhomogenizowanego zarobu wyrobiono ręcznie granule o średnicy od 8 do 16 mm i suszono w temperaturze  $22^\circ C$  przez 1,5 h. Po suszeniu próbki przeniesiono do mikrofal gdzie poddano je działaniu mikrofal o mocy 1000 W przez czas 3 min w celu utwardzenia. Wskutek procesu suszenia i działania mikrofal nastąpił 18% ubytek roztworu poreakcyjnego. W wyniku tego powstało kruszywo lekkie o składzie 49,95% masowych suchej mieszaniny popiołów lotnych, 2,63% masowych suchej mieszaniny gliny oraz 47,42% masowych suchej mieszaniny glinokrzemianu o strukturze nefelinu, który rozpoznano w badaniu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) na podstawie charakterystycznych odległości międzyplaszczynowych  $d_{hkl} = 3,003 \text{ \AA}$ ,  $3,268 \text{ \AA}$ ,  $2,342 \text{ \AA}$ ,  $1,931 \text{ \AA}$ .

Wytworzone kruszywa lekkie poddano badaniom, których średnie wyniki przedstawiono w tabeli 4.

T a b e l a 4. Wartości parametrów kruszyw lekkich wytworzonych w drugim przykładzie wykonania

Właściwości	Jednostka	Wyniki badań kruszywa lekkiego
Gęstość właściwa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	2443
Gęstość objętościowa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	1660
Gęstość nasypowa kruszyw wg PN-EN-1097-3 – w stanie luźnym – w stanie zagęszczonym	[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	890 990
Jamistość wg PN-EN-1097-3	[%]	63
Porowatość wg PN-EN-1097-3	[%]	32
Nasiąkliwość wg PN-EN-1097-3	[%]	12,4
Odporność na miazdzenie wg PN-EN 13055	[MPa]	0,81

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kruszywa lekkiego z popiołów lotnych i gliny, **znamienny tym**, że do mieszaniny powstałej z popiołów lotnych w ilości od 75% do 95% masowych suchej mieszaniny i gliny w ilości od 5% do 25% masowych suchej mieszaniny dodaje się roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu NaOH, w ilości od 80 do 110% masowych suchej mieszaniny, po czym całość miesza się do uzyskania plastycznej konsystencji i tworzy granule o średnicy od 8 do 16 mm, które suszy się w temperaturze pokojowej przez okres od 1 h do 1,5 h, następnie granule poddaje się działaniu mikrofal o minimalnej mocy 1000 W przez okres od 3 do 5 min, z wytworzeniem granul składających się z popiołów lotnych, gliny i glinokrzemianu o strukturze nefelinu.
2. Kruszywo lekkie otrzymane sposobem określonym zastrzeżeniem 1 zawierające popioły lotne i glinę, **znamiennie tym**, że składa się z popiołów lotnych w ilości od 45,73 do 49,95% masowych suchej mieszaniny, gliny w ilości od 2,63 do 15,24% masowych suchej mieszaniny oraz glinokrzemianu o strukturze nefelinu w ilości od 39,03 do 47,42% masowych suchej mieszaniny powstałego po odparowaniu poreakcyjnego roztworu wodnego NaOH po syntezie zeolitów przez suszenie i działanie mikrofal.