RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240508**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429978**

(22) Data zgłoszenia: **20.05.2019**

(51) Int.Cl.
C04B 7/38 (2006.01)
C04B 7/42 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.11.2020 BUP 25/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.04.2022 WUP 16/22

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM.STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, Warszawa, PL
BIKO - SERWIS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Nowiny, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ELŻBIETA JAROSZ-KRZEMIŃSKA, Libertów, PL
MAREK GAWLICKI, Kraków, PL
JOANNA POLUSZYŃSKA, Opole, PL
TOMASZ BIEŃ, Bolmin, PL
ŁUKASZ KOZIOŁEK, Kielce, PL

PL 240508 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego.

Wiadome jest z praktyki przemysłowej i wielu publikacji np. W. Brylicki i in., pt. Technologia budowlanych materiałów wiążących. Cement, WSiP, Warszawa 1983, M. Gawlicki i in., pt. Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań. red. J. Małolepszy, Wydawnictwo AGH, Kraków 2008, że do produkcji klinkieru portlandzkiego wykorzystuje się surowce zapewniające uzyskanie namiaru surowcowego o odpowiednich relacjach pomiędzy zawartościami CaO, SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Złoża surowców, których skład chemiczny byłby zbliżony do pożądanego składu namiaru surowcowego, są rzadkością. Konieczne jest więc komponowanie go z kilku składników. Jako podstawowe surowce stosuje się zwykle wapienie wprowadzające do zestawu surowcowego tlenek wapnia oraz wapienno-ilaste margle, które oprócz tlenku wapnia wprowadzają do zestawu surowcowego głównie tlenki krzemu i glinu.

Ponadto stosuje się surowce korygujące, stanowiące dodatkowe źródło tlenków krzemu, glinu i żelaza, np. surowce naturalne, takie jak gliny, piaski, łupki czy też ubogie rudy żelaza. Również materiały odpadowe, głównie pochodzenia przemysłowego, m.in. popioły lotne, żużle i pyły hutnicze oraz odpady pogórnicze są używane jako surowce do produkcji klinkieru portlandzkiego.

Znany jest z opisu patentowego PL162748 B1 zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego składający się z kamienia wapiennego, gliny lub margli i żużla konwertorowego zawartego w zestawie w ilości 0,3–20% masowych.

Znany jest z publikacji W. Nocuń-Wczelik, B. Trybalska, B. Skobel, pt. „Synteza klinkieru cementu portlandzkiego z udziałem wapienno-ilastego materiału odpadowego", Materiały Ceramiczne, Tom 62, Nr 1, 2010, składnik korygujący namiar surowcowy do produkcji klinkieru cementu portlandzkiego, w postaci materiałów odpadowych towarzyszących złożom margli tj. zwietrzeliny z leja krasowego, dodawany w ilości 4% lub 8% masowych.

W publikacji C. H. K. Lam, J. P. Barford oraz G. McKay pt. „Utilization of Incineration Waste Ash Residues in Portland Cement Clinker", Chemical Engineering Transactions 21, 2010, opisano sposób laboratoryjnego wypalania klinkieru portlandzkiego z różnymi dodatkami odpadów niebezpiecznych, tj. popiołów lotnych i dennych ze spalania odpadów komunalnych, jak również ze spalania osadów komunalnych w ilości 2%, 4% i 8%, które jednak nie przyniosły zadawalających rezultatów.

Znane jest także użycie w produkcji klinkieru cementu portlandzkiego odpadowego szkła sodowo-wapniowo-krzemianowego, jako częściowego zamiennika gliny, opisane przez Z. Xie oraz Y. Xi w publikacji „Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement", Materials and Structures, Volume 35, Issue 8, September 2002.

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię oraz wyczerpywanie się zasobów jej tradycyjnych nośników i towarzyszący ich zużyciu wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, powodują zwiększenie zainteresowania wykorzystaniem energii ze źródeł odnawialnych.

W ostatnich latach na całym świecie prowadzone są m.in. badania, mające na celu efektywne i ekonomicznie opłacalne zwiększenie wykorzystania biomasy do produkcji energii.

Biomasa jest tańszym paliwem niż paliwa kopalne. Korzyści z zastąpienia paliw kopalnych biomasą wynikają również z faktu, iż biomasa jest traktowana jako paliwo bezemisyjne. Tworząc bilans antropogenicznej emisji dwutlenku węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach, w których spalane są paliwa kopalne i biomasa, całkowitą masę emitowanego dwutlenku węgla można pomniejszyć o masę dwutlenku węgla powstałego w wyniku spalenia biomasy.

Zwykle biomasa jest spalana lub współspalana z węglem w kotłach fluidalnych, do których wprowadzany jest również piasek kwarcowy, wspomagający mieszanie paliw. Proces spalania odbywa się w zawiesinie w temperaturze około 850°C, co ogranicza emisję tlenków azotu oraz erozję i korozję wykładziny ogniotrwałej kotłów. Ubocznymi stałymi produktami spalania są popioły lotne oraz odpady denne. Odpady denne to drobnoziarnisty materiał, który stanowi około 20% masy stałych ubocznych produktów spalania biomasy w kotłach fluidalnych i których podstawowym składnikiem jest piasek kwarcowy.

W zależności od rodzaju biomasy oraz technologii spalania, odpady powstałe po spaleniu biomasy mają bardzo zróżnicowane oraz zmienne składy chemiczne i właściwości, co czyni je trudnymi do zagospodarowania. Odpady ze spalania paliw w kotłach fluidalnych nie spełniają wymagań norm PN-EN 197-1 oraz PN-EN 206 i nie mogą być wykorzystywane jako składniki cementów powszechnego użytku, ani jako dodatki do betonu. Najbardziej aktualne informacje o wspomnianych odpadach stanowiły i stanowią temat corocznych konferencji organizowanych przez Polską Unię Ubocznych Produktów Spalania. Informacje o popiołach fluidalnych zawiera między innymi monografia K. Rajczyk pt. „Popioły

lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetniania" Wydawnictwo ICiMB, Opole 2012 oraz monografia J. Hycnar pt. „Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych", Wydawnictwo Górnicze, Katowice 2006. O wykorzystaniu biomasy jako paliwa traktuje natomiast monografia T. Mirowski, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk pt. „Energetyczne wykorzystanie biomasy", Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2018.

Istota zestawu surowcowego do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, zawierającego naturalne wapienie w ilości ponad 75% masowych, surowce odpadowe pochodzenia przemysłowego w ilości do 25% masowych oraz krzemonośny surowiec korygujący, charakteryzuje się tym, że krzemonośny surowiec korygujący stanowi odpad denny ze spalania i współspalania biomasy w kotłach fluidalnych, który jest zawarty w zestawie surowcowym w ilości do 8% masowych i który zawiera masowo: od 70 do 90% SiO_2, od 5 do 10% CaO, od 3 do 10% Al_2O_3, od 1 do 5% Fe_2O_3, do 1% SO_3, do 0,5% Cl, a straty prażenia stanowią od 1 do 5% masowych, przy czym co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, według wynalazku, zawiera jako krzemonośny surowiec korygujący odpad denny powstały ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych. Podstawowym składnikiem odpadu dennego jest piasek kwarcowy stanowiący od 70 do 90% masy odpadu, dlatego z powodzeniem może on pełnić rolę krzemonośnego surowca korygującego w zestawie, co umożliwia zagospodarowanie tego odpadu i jednocześnie pozyskanie taniego zamiennika surowcowego.

Właściwości użytkowe cementów powszechnego użytku spełniających wymagania normy PN-EN 197-1, wytwarzanych z klinkierów portlandzkich uzyskiwanych z namiarów surowcowych zawierających odpady denne nie wykazują istotnych różnic w porównaniu z właściwościami cementów otrzymywanych z klinkierów portlandzkich produkowanych z tradycyjnych namiarów surowcowych (kamień wapienny i margiel) oraz namiarów zawierających naturalny piasek kwarcowy.

Ponadto zastosowanie odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych jako surowca korygującego niedomiar SiO_2 w namiarze surowcowym do wytwarzania klinkieru portlandzkiego poprawia spiekalność namiaru surowcowego w stosunku do spiekalności namiaru, w którym jako surowiec korygujący niedomiar SiO_2 stosowany był naturalny piasek kwarcowy. Poprawa ta wynika z obecności alkaliów w odpadzie dennym oraz jest konsekwencją zmian strukturalnych (przemiany polimorficznej SiO_2 zachodzącej w temperaturze 573°C), powodujących zmiany gęstości dwutlenku krzemu.

Przedmiot wynalazku przedstawiono poniżej w przykładach jego realizacji.

P r z y k ł a d 1

Zestaw surowcowy przeznaczony do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, składa się z:

81,0% masowych naturalnego wapienia
6,4% masowych żużla stalowniczego
5,7% masowych popiołów lotnych z węgla brunatnego
6,9% masowych odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych, który zawiera:

83,31% masowych SiO_2
7,38% masowych CaO
4,80% masowych Al_2O_3
2,07% masowych Fe_2O_3
0,33% masowych SO_3
0,01% masowych Cl,
a straty prażenia stanowią 2,10% masowych.

Co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Przygotowano referencyjny zestaw surowcowy, w którym jako krzemonośny surowiec korygujący zastosowano naturalny piasek kwarcowy. Następnie oznaczono wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (spiekalności) namiaru surowcowego wg metody opracowanej przez Musikasa, Blaise i Tiedreza dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny oraz dla referencyjnego zestawu surowcowego.

Wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (ZK) obliczono ze wzoru:

$$ZK = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6}$$

w którym :
C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 i C_6 oznaczają zawartość niezwiązanego CaO w odpowiednio przygotowanych próbkach namiaru surowcowego prażonych przez 20 minut w temperaturze wynoszącej odpowiednio: 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C.

Przeprowadzone badania wykazały, że ZK referencyjnego zestawu surowcowego wynosi 2,6, natomiast dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny ZK wynosi 2,8, a więc wartość wskaźnika wzrosła o ponad 7%, co świadczy o lepszej spiekalności zestawu surowcowego według wynalazku.

Porównano także podstawowe cechy użytkowe cementów, przygotowanych z klinkieru portlandzkiego wytworzonego z referencyjnego zestawu surowcowego (R 1) oraz klinkieru portlandzkiego wytworzonego z zestawu surowcowego zawierającego odpad denny (D 1). Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		Czas wiązania, min		Stałość objętości, mm
	po 2 dniach	po 28 dniach	początek	koniec	
R 1	17,5	42,5	165	305	0,0
D 1	18,2	44,4	150	285	0,0

P r z y k ł a d 2

Zestaw surowcowy przeznaczony do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, składa się z:

81,0% masowych naturalnego wapienia
8,4% masowych żużla stalowniczego
7,5% masowych popiołów lotnych z węgla brunatnego
3,1% masowych odpadu dennego ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych, który zawiera:

83,31% masowych SiO_2
7,38% masowych CaO_4,
80% masowych Al_2O_3
2,07% masowych Fe_2O_3
0,33% masowych SO_3
0,01% masowych Cl,
a straty prażenia stanowią 2,10% masowych.

Co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.

Przygotowano referencyjny zestaw surowcowy, w którym jako krzemonośny surowiec korygujący zastosowano naturalny piasek kwarcowy. Następnie oznaczono wskaźnik zdolności do klinkieryzacji (spiekalności) namiaru surowcowego dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny oraz dla referencyjnego zestawu surowcowego jak w przykładzie 1.

Przeprowadzone badania wykazały, że ZK referencyjnego zestawu surowcowego wynosi 2,6, natomiast dla zestawu surowcowego zawierającego odpad denny ZK wynosi 2,7, a więc wartość wskaźnika wzrosła o około 4%, co świadczy o lepszej spiekalności zestawu surowcowego według wynalazku.

Porównano także podstawowe cechy użytkowe cementów, przygotowanych z klinkieru portlandzkiego wytworzonego z referencyjnego zestawu surowcowego (R 1) oraz klinkieru portlandzkiego wytworzonego z zestawu surowcowego zawierającego odpad denny (D 1). Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli:

Badany cement	Wytrzymałość na ściskanie, MPa		Czas wiązania, min		Stałość objętości, mm
	po 2 dniach	po 28 dniach	początek	koniec	
R 1	17,5	42,5	165	305	0,0
D 1	17,9	43,7	155	290	0,0

Zastrzeżenie patentowe

1. Zestaw surowcowy do wytwarzania klinkieru portlandzkiego, zawierający naturalne wapienie w ilości ponad 75% masowych, surowce odpadowe pochodzenia przemysłowego w ilości do 25% masowych oraz krzemonośny surowiec korygujący, **znamienny tym**, że krzemonośny surowiec korygujący stanowi odpad denny ze spalania i współspalania biomasy w kotłach fluidalnych, który jest zawarty w zestawie surowcowym w ilości do 8% masowych i który zawiera masowo: od 70 do 90% SiO_2, od 5 do 10% CaO, od 3 do 10% Al_2O_3, od 1 do 5% Fe_2O_3, do 1% SO_3, do 0,5% Cl, a straty prażenia stanowią od 1 do 5% masowych, przy czym co najmniej 85% masowych ziaren odpadu dennego wykazuje średnią wielkość od 0,5 do 5 mm.