

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240338**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424324**

(22) Data zgłoszenia: **22.01.2018**

(51) Int.Cl.

**C04B 18/30 (2006.01)**

**C04B 18/10 (2006.01)**

**C04B 28/00 (2006.01)**

**B09B 3/00 (2006.01)**

(54) **Spoivo mineralne oraz sposób przygotowywania zaprawy na bazie spoiwa mineralnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**29.07.2019 BUP 16/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**14.03.2022 WUP 11/22**

(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**  
**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:

**rzec. pat. Mariusz Grzesiczak**

**PL 240338 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest spoiwo mineralne, którego głównym składnikiem jest popiół z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych zmieszany z aktywatorem alkalicznym. Przedmiotem wynalazku jest również sposób przygotowywania zaprawy na bazie spoiwa mineralnego. Mieszanki wykonane z proponowanym spoiwem nabierają korzystnych parametrów wytrzymałościowych (wytrzymałości na ściskanie) po obróbce hydrotermalnej w warunkach napażania nisko- lub wysokoprężnego.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923) zawiera wykaz odpadów, z których część zaklasyfikowana jest jako odpady niebezpieczne. Wiele z tych odpadów stanowi spory problem pod względem ich unieszkodliwiania lub zagospodarowania. Pożądane i wciąż poszukiwane są sposoby zagospodarowania uciążliwych odpadów pochodzenia przemysłowego.

Wyżej wymienione rozporządzenie wymienia między innymi odpady o kodzie 19 01 07\* w postaci odpadów stałych z oczyszczania gazów odlotowych, oraz odpady o kodzie 19 01 14 w postaci popiołów lotnych innych niż popioły zawierające substancje niebezpieczne. Oba rodzaje odpadów mieszczą się w grupie 19 (Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych) i podgrupie 19 01 (Odpady ze spalarni odpadów, w tym z instalacji do pirolizy odpadów).

Jednym z pomysłów na zagospodarowanie wybranych odpadów jest ich wykorzystanie do produkcji spoiw.

Z dotychczasowego stanu techniki znane są różnego rodzaju spoiwa, stosowane między innymi jako składniki do produkcji cementu portlandzkiego lub innych zapraw. Niektóre z nich zawierają w swoim składzie odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, w tym z oczyszczalni ścieków, na przykład popioły pochodzące ze spalania osadów ściekowych.

Przykładowo, z koreańskiego opisu patentowego KR101642039B1 znane jest spoiwo, które może zawierać 10–30% popiołu dennego ze spalania osadów ściekowych, dodawanych do mieszanki mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego, popiołów lotnych i modyfikatorów zapewniających pożądaną urabialność zapraw lub betonów z nich sporządzonych. Zaprawa lub beton ze spoiwem są poddawane obróbce hydrotermalnej polegającej na niskoprężnym napażaniu w temperaturze poniżej 100°C. Rozwiązanie to bazuje na wykorzystaniu typowych składników stosowanych w spoiwach (żużel, popiół).

Znane są też prace wskazujące na możliwość zastosowania popiołów ze spalania osadów ściekowych jako dodatków do cementu portlandzkiego [M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres „Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials” Cement and Concrete Research, 37 (2007), s. 1278–1289; J. Monzó, J. Paya, M.V. Borrachero, A. Córcoles “Use of sewage sludge ash(SSA)-cement admixtures in mortars” Cement and Concrete Research, 26 (1996), s. 1389–1398].

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie nowego rodzaju spoiwa mineralnego na bazie odpadów z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych, a także sposobu otrzymywania zaprawy na bazie takiego spoiwa mineralnego.

Popioły z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych zwykle zawierają w swoim składzie pewne ilości tlenków krzemu oraz glinu. Związki te są podstawą klasycznych materiałów wiążących, na przykład cementów portlandzkich, i innych spoiw mineralnych, w tym tzw. geopolimerów. Ze względu na stosunkowo niską reaktywność popiołów z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych konieczne jest z jednej strony ich rozdrobnienie (mielenie do powierzchni typowych dla spoiw wiążących), ale również aktywacja zarówno chemiczna jak i termiczna, którą osiągnięto według niniejszego wynalazku poprzez zastosowanie jako aktywatora odpadu o kodzie 19 01 07\* w postaci odpadów stałych z oczyszczania gazów odlotowych oraz zastosowanie obróbki hydrotermalnej.

Istotę wynalazku stanowi spoiwo mineralne w postaci mieszaniny następujących odpadów wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923):

– odpadu o kodzie 19 01 14 w postaci popiołu z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych, w postaci pylistej, zawierającego w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, najkorzystniej o następującym składzie procentowym: SiO<sub>2</sub> – 0,04%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 24,84%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,15%, Na<sub>2</sub>O – 1,01%, K<sub>2</sub>O – 1,11%, CaO – 16,09%, MgO – 2,84%, TiO<sub>2</sub> – 0,71%, SO<sub>3</sub> – 2,75%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 21,69%, Cl – 0,03%, inne – 3,74%,

oraz

– jako aktywator – pylistego odpadu o kodzie 19 01 07\* powstającego w trakcie oczyszczania za pomocą mleka wapiennego gazów odlotowych w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów, w ilości od 1 do 75%, korzystnie od 10 do 40% masy pierwszego składnika spoiwa, to jest odpadu o kodzie 19 01 14, przy czym odpad o kodzie 19 01 07\* w odmianie pierwszej zawiera w swoim składzie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, Br, F, a najkorzystniej ma skład procentowy: SiO<sub>2</sub> – 2,03%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,43%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,55%, Na<sub>2</sub>O – 3,15%, K<sub>2</sub>O – 0,75%, CaO – 67,45%, MgO – 0,39%, TiO<sub>2</sub> – 0,14%, SO<sub>3</sub> – 5,09%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,07%, Cl – 18,43%, Br – 0,14%, F – 0,08%, inne – 1,3%, natomiast w odmianie drugiej zawiera w swoim składzie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, Br, F, a najkorzystniej ma skład procentowy: SiO<sub>2</sub> – 2,78%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,46%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,33%, Na<sub>2</sub>O – 18,38%, K<sub>2</sub>O – 2,44%, CaO – 35,68%, MgO – 0,28%, TiO<sub>2</sub> – 0,25%, SO<sub>3</sub> – 3,69%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,18%, Cl – 32,83%, Br – 0,09%, F – 0,36%, inne – 1,25%.

Korzystnie, odpad o kodzie 19 01 14 zmielony jest do powierzchni właściwej popiołu od 2000 do 8000 cm<sup>2</sup>/g, najkorzystniej od 3000 do 7000 cm<sup>2</sup>/g. Wartość powierzchni właściwej popiołu ma istotne znaczenie, bowiem im jest większa tym większa powierzchnia do reakcji popiołu z roztworem. Powierzchnia to jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących spoiwa mineralne.

Aby spoiwo wykazywało efektywne właściwości wiążące powinno być poddane obróbce hydrotermalnej.

Istotę wynalazku stanowi również sposób przygotowywania zaprawy na bazie spoiwa mineralnego polegający na tym, że do standardowo stosowanych podstawowych składników zaprawy, to jest do mieszaniny wody z materiałem zestalonym o średnicy do 4 mm, na przykład z piaskiem lub żużłami ze spalarni, dodaje się spoiwo w postaci mieszaniny następujących odpadów wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923):

– odpadu o kodzie 19 01 14 w postaci popiołu z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych, w postaci pylistej, zawierającego w swoim składzie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl,

oraz

– jako aktywatora – pylistego odpadu o kodzie 19 01 07\* powstającego w trakcie oczyszczania za pomocą mleka wapiennego gazów odlotowych w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów, w ilości od 1 do 75%, korzystnie od 10 do 40% masy pierwszego składnika spoiwa, to jest odpadu o kodzie 19 01 14, przy czym odpad o kodzie 19 01 07\* w odmianie pierwszej zawiera w swoim składzie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, Br, F, natomiast w odmianie drugiej zawiera w swoim składzie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, Br, F, natomiast składniki spoiwa dodaje się każdy z osobna albo razem, to jest w postaci wcześniej przygotowanej mieszaniny, następnie wszystkie składniki miesza się do momentu uzyskania mieszaniny homogenicznej, przy czym w zależności od rodzaju tych składników stosuje się ilość wody w proporcji od 0,2 : 1 do 2 : 1 w stosunku do użytych składników spoiwa, natomiast na jedną część spoiwa stosuje się do 20 części materiału zestalonego.

Korzystnie, odpad o kodzie 19 01 14 stosuje się w postaci pylistej zmielonej do powierzchni właściwej popiołu od 2000 do 8000 cm<sup>2</sup>/g, najkorzystniej od 3000 do 7000 cm<sup>2</sup>/g.

Korzystnie, jako pylisty odpad o kodzie 19 01 07\* stosuje się odpad o następującym składzie procentowym: SiO<sub>2</sub> – 2,03%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,43%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,55%, Na<sub>2</sub>O – 3,15%, K<sub>2</sub>O – 0,75%, CaO – 67,45%, MgO – 0,39%, TiO<sub>2</sub> – 0,14%, SO<sub>3</sub> – 5,09%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,07%, Cl – 18,43%, Br – 0,14%, F – 0,08%, inne – 1,3%.

Korzystnie, jako pylisty odpad o kodzie 19 01 07\* stosuje się odpad o następującym składzie procentowym: SiO<sub>2</sub> – 2,78%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,46%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,33%, Na<sub>2</sub>O – 18,38%, K<sub>2</sub>O – 2,44%, CaO – 35,68%, MgO – 0,28%, TiO<sub>2</sub> – 0,25%, SO<sub>3</sub> – 3,69%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,18%, Cl – 32,83%, Br – 0,09%, F – 0,36%, inne – 1,25%.

Zaprawa przygotowana na bazie spoiwa według wynalazku może być formowana w formach umożliwiających uzyskanie pożądaných kształtów. Materiał może być również przygotowywany w formie granulatu, który po stwardnieniu może pełnić funkcję kruszywa, do zastosowań w geoinżynierii lub do sporządzenia mieszanek betonowych.

Otrzymaną mieszaninę, korzystnie po jej pożądanym zaformowaniu, poddaje się obróbce hydrotermalnej poprzez poddanie niskoprężnemu naparzeniu w atmosferze nasyconej pary wodnej w temperaturze z zakresu od 40°C do 100°C, korzystnie od 50°C do 100°C, przy ciśnieniu o wartości poniżej ciśnienia atmosferycznego, lub wysokoprężnej (to jest pod zwiększonym ciśnieniem) obróbce hydrotermalnej w temperaturze z zakresu od 100°C do 220°C, korzystnie od 100°C do 140°C i w odpowiadającym temperaturze ciśnieniu nasyconej pary wodnej. Ciśnienie związane jest z temperaturą, bowiem im wyższa temperatura, tym wyższe ciśnienie – prężność nasyconej pary wodnej w danej temperaturze.

Optymalny czas naparzenia uzależniony jest od ilości użytego aktywatora, powierzchni właściwej popiołu (odpadu 19 01 14) oraz temperatury obróbki i mieści się w zakresie od 4 do 24 godzin. Zależność można scharakteryzować tak, że im wyższa ilość aktywatora, a także im większa powierzchnia cząstek, tym krótszy czas naparzenia, gdyż składniki lepiej reagują. Czas dobiera się eksperymentalnie dla każdego przypadku, ze względu na fakt, że popioły charakteryzują się zmiennym składem.

Korzystnie, jako piasek stanowiący materiał zastalany stosuje się obojętny – to jest nie wchodzący w reakcję z mieszką – piasek kwarcowy, najkorzystniej o uziarnieniu  $\leq 2$  mm.

Korzystnie, jako zastalany materiał stosuje się obojętny – to jest nie wchodzący w reakcję z mieszką – materiał w postaci żużla ze spalarni odpadów, przy czym jeżeli żużel zawiera wtrącenia, na przykład złom metali, konieczne jest poddanie żużla procesom separacji w celu usunięcia wtrąceń. Ze względów ekologicznych najkorzystniejsze jest stosowanie jako dodatku materiału obojętnego żużla ze spalania odpadów, co pozwala na korzystne zagospodarowanie tych odpadów.

Przygotowanie spoiwa odbywać się może w mieszalnikach stosowanych w przemyśle materiałów wiążących lub betonów, umożliwiających dokładną homogenizację suchych składników spoiwa, na przykład w mieszalniku planetarnym. Do mieszalnika zasypuje się składniki spoiwa, a następnie miesza do uzyskania jednorodności. Tak przygotowaną mieszką stosuje się do spajania na przykład zapraw wykonywanych z jego udziałem. Możliwe jest również osobne dozowanie składników spoiwa bezpośrednio do mieszanek, na przykład zapraw wykonywanych z jego udziałem, które po wymieszaniu z pozostałymi składnikami produktu końcowego powodują ich spojenie (zestalenie).

Odpad o kodzie 19 01 07\* nie spełnia wymagań stawianych odpadom składowanym na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Stwarza to istotne kłopoty z jego zagospodarowaniem. Zaletą rozwiązania według wynalazku jest zatem możliwość zagospodarowania tego drobnoziarnistego, trudnego w przetwarzaniu i transporcie materiału odpadowego poprzez zastosowanie go jako alkalicznego aktywatora umożliwiającego przekształcenie popiołów z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych w materiał wiążący – spoiwo mineralne, o wytrzymałości, którą można kształtować poprzez odpowiedni dobór proporcji składników. Zastosowanie odpadu 19 01 07\* jako aktywatora podyktowane jest przede wszystkim względami ekologicznymi, przy czym istotna jest zawartość w nim wodorotlenku wapnia, jak również chlorków, które również mogą mieć działanie aktywujące proces hydratacji. Wodorotlenek wapnia aktywuje, tzn. inicjuje i przyspiesza wiązanie i twardnienie mielonego popiołu (w tym przypadku odpadu 19 01 14), który bez tego składnika nie wykazuje dobrych właściwości wiążących. Wprawdzie proces wiązania zachodzi, ale żeby nadać wytrzymałość konieczna jest dalsza obróbka hydrotermalna bardzo przyspieszająca wiązanie i nabieranie wytrzymałości.

Rozwiązanie według wynalazku zostanie bliżej przedstawione na poniższych przykładach praktycznej realizacji.

#### **Przykład 1**

Spoiwo mineralne stanowi mieszaninę odpadu o kodzie 19 01 14 z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych (skład przedstawiono w tabeli 2) zmielonego na popiół o powierzchni właściwej 6000 cm<sup>2</sup>/g oraz pylistego odpadu wapiennego o kodzie 19 01 07\* z oczyszczania gazów odlotowych ze spalarni odpadów komunalnych (skład przedstawiono w tabeli 1) jako aktywatora (40% masy popiołu).

T a b e l a 1. Skład odpadu 19 01 07\* stosowanego jako aktywator w przykładzie 1

składnik	zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	2,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55
Na <sub>2</sub> O	3,15
K <sub>2</sub> O	0,75
CaO	67,45
MgO	0,39
TiO <sub>2</sub>	0,14
SO <sub>3</sub>	5,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07
Cl	18,43
Br	0,14
F	0,08
inne	1,3

T a b e l a 2. Skład odpadu 19 01 14 ze spalarni osadów ściekowych

składnik	zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	20,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15
Na <sub>2</sub> O	1,01
K <sub>2</sub> O	1,11
CaO	16,09
MgO	2,84
TiO <sub>2</sub>	0,71
SO <sub>3</sub>	2,75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,69
Cl	0,03
inne	3,74

Następnie na bazie w/w spoiwa przygotowano zaprawę. W tym celu spoiwo zmieszano z dodatkiem obojętnego – to jest nie wchodzącego w reakcję ze spoiwem – materiału w postaci piasku kwarcowego o uziarnieniu ≤ 2 mm, w stosunku masowym do sumy mas składników spoiwa wynoszącym około 160%.

Wszystkie składniki suche mieszano ze sobą na sucho przez 1 minutę, dodano wodę i dalej mieszano przez dalsze 3 minuty w mieszalniku wolnoobrotowym (140 obr/min). Następnie z mieszanki

uformowano belki o wymiarach 25 x 25 x 100 mm, podzielono je na trzy grupy i poddano obróbce hydrotermalnej w różnych wariantach (niskoprężnie – wariant 1 i wysokoprężnie – wariant 2 i 3). Materiał dojrzewał 16 h w temperaturze 60°C (wariant 1) oraz dodatkowo 8 h w 120°C (wariant 2) lub 8 h w 180°C (wariant 3) w atmosferze nasyconej pary wodnej.

Proporcje:

Mielony popiół – odpad 19 01 14	600 kg
Odpad 19 01 07*	240 kg
Piasek kwarcowy ≤ 2 mm	1350 kg
Woda wodociągowa	350 kg

Po obróbce hydrotermalnej, otrzymane materiały w zależności od wariantu parametrów obróbki charakteryzowały się następującą wytrzymałością na ściskanie:

Wariant 1: 16 h w 60°C	4,1 MPa
Wariant 2: 16 h w 60°C + 8 h w 120°C	6,3 MPa
Wariant 3: 16 h w 60°C + 8 h w 180°C	7,4 MPa

Najważniejszy wniosek płynący z powyższych wyników jest taki, że mieszanina taka wiąże i twardnieje. Uzyskuje się wytrzymałości umożliwiające zestalenie materiałów sypkich w monolit lub granulit. Istotne jest to, że nowy materiał wiążący złożony jest w 100% z odpadów.

### Przykład 2

Spoivo mineralne stanowi mieszaninę odpadu o kodzie 19 01 14 z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych (skład przedstawiono w tabeli 2) zmielonego na popiół o powierzchni właściwej 6000 cm<sup>2</sup>/g oraz pylistego odpadu wapiennego o kodzie 19 01 07\* z oczyszczania gazów odlotowych ze spalarni odpadów komunalnych jako aktywatora (40% masy popiołu) – skład przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3. Skład odpadu 19 01 07\* stosowanego jako aktywator w przykładzie 2

składnik	zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	2,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33
Na <sub>2</sub> O	18,38
K <sub>2</sub> O	2,44
CaO	35,68
MgO	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,25
SO <sub>3</sub>	3,69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18
Cl	32,83
Br	0,09
F	0,36
inne	1,25

Następnie na bazie w/w spojwa przygotowano zaprawę. W tym celu spoivo zmieszano z dodatkiem obojętnego – to jest nie wchodzącego w reakcję ze spoiwem – materiału w postaci piasku kwarcowego o uziarnieniu ≤ 2 mm, w stosunku masowym do sumy mas składników spojwa wynoszącym około 160%.

Wszystkie składniki suche mieszano ze sobą na sucho przez 1 minutę, dodano wodę i dalej mieszano przez dalsze 3 minuty w mieszalniku wolnoobrotowym (140 obr/min).

Następnie z mieszanki uformowano belki o wymiarach 25 x 25 x 100 mm, podzielono je na trzy grupy i poddano obróbce hydrotermalnej w różnych wariantach (niskopiężnie – wariant 1 i wysokopiężnie – wariant 2 i 3).

Materiał dojrzewał 16 h w temperaturze 60°C (wariant 1) oraz dodatkowo 8 h w 120°C (wariant 2) lub 8 h w 180°C (wariant 3) w atmosferze nasyconej pary wodnej.

Proporcje

Mielony popiół – odpad 19 01 14*	600 kg
Odpad 19 01 07*	240 kg
Piasek kwarcowy $\leq 2$ mm	1350 kg
Woda wodociągowa	350 kg

Po obróbce hydrotermalnej, otrzymane materiały w zależności od wariantu parametrów obróbki charakteryzowały się następującą wytrzymałością na ściskanie:

Wytrzymałość na ściskanie, po obróbce:

Wariant 1: 16 h w 60°C	3,2 MPa
Wariant 2: 16 h w 60°C + 8 h w 120°C	5,7 MPa
Wariant 3: 16 h w 60°C + 8 h w 180°C	7,9 MPa

Z powyższych wyników można wyciągnąć wniosek, że mieszanina zestaliła się i uzyskała wysokie wytrzymałości umożliwiające zestalenie materiałów sypkich w monolit lub granulat. Istotne jest to, że nowy materiał wiążący złożony jest w 100% z odpadów.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na uzyskanie korzystnych efektów zarówno ekonomicznych jak i ekologicznych. Po pierwsze umożliwia zastępowanie kosztownych materiałów wiążących, zwłaszcza tradycyjnie wykorzystywanego cementu portlandzkiego, tańszym spoiwem zaproponowanym w niniejszym wynalazku. Pozwala to oszczędzać zasoby naturalne i wpisuje się w politykę zrównoważonego rozwoju. Do sporządzania spoiwa stosuje się wyłącznie odpady, w tym odpady niebezpieczne i uciążliwe dla środowiska, dzięki czemu istotną korzyścią jest możliwość zagospodarowania uciążliwych odpadów i ograniczenia ich składowania. Biorąc pod uwagę fakt, iż przemysł spoiw to przemysł wybitnie materiałochłonny, ilości odpadów, które mogą być w ten sposób zagospodarowane są bardzo duże. Warto zwrócić uwagę na fakt, że odpady ze spalarni osadów ściekowych zawierają zwykle wysokie stężenia fosforu, co dyskwalifikuje je jako składnik tradycyjnych spoiw, w których podstawą jest cement portlandzki, gdyż fosforany wpływają negatywnie na wiązanie cementu. Proponowane rozwiązanie pozwala na zagospodarowanie materiału (odpadu), który wykazuje wysoką zawartość fosforu, poprzez uzyskanie wiązania i twardnienia materiału o wysokiej wytrzymałości.

Spoivo mineralne będące przedmiotem niniejszego wynalazku znajdzie zastosowania rynkowe, między innymi w technologii spoiw specjalnych do wykonywania zapraw i betonów.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Spoiwo mineralne **znamiennie tym**, że ma postać mieszaniny następujących odpadów wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923):
  - odpadu o kodzie 19 01 14 w postaci popiołu z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych, w postaci pylistej, zawierającego w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ , najkorzystniej o następującym składzie procentowym:  $\text{SiO}_2$  – 20,04%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24,84%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,15%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,01%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,11%,  $\text{CaO}$  – 16,09%,  $\text{MgO}$  – 2,84%,  $\text{TiO}_2$  – 0,71%,  $\text{SO}_3$  – 2,75%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 21,69%,  $\text{Cl}$  – 0,03%, inne – 3,74%,
  - oraz
  - jako aktywator – pylistego odpadu o kodzie 19 01 07\* powstającego w trakcie oczyszczania za pomocą mleka wapiennego gazów odlotowych w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów, w ilości od 1 do 75%, korzystnie od 10 do 40% masy pierwszego składnika spoiwa, to jest odpadu o kodzie 19 01 14, przy czym odpad o kodzie 19 01 07\* w odmianie pierwszej zawiera w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ , a najkorzystniej ma skład procentowy:  $\text{SiO}_2$  – 2,03%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,43%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,55%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,15%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,75%,  $\text{CaO}$  – 67,45%,  $\text{MgO}$  – 0,39%,  $\text{TiO}_2$  – 0,14%,  $\text{SO}_3$  – 5,09%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,07%,  $\text{Cl}$  – 18,43%,  $\text{Br}$  – 0,14%,  $\text{F}$  – 0,08%, inne – 1,3%, natomiast w odmianie

drugiej zawiera w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ , a najkorzystniej ma skład procentowy:  $\text{SiO}_2$  – 2,78%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,46%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,33%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 18,38%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,44%,  $\text{CaO}$  – 35,68%,  $\text{MgO}$  – 0,28%,  $\text{TiO}_2$  – 0,25%,  $\text{SO}_3$  – 3,69%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,18%,  $\text{Cl}$  – 32,83%,  $\text{Br}$  – 0,09%,  $\text{F}$  – 0,36%, inne – 1,25%.

2. Spoiwo według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że odpad o kodzie 19 01 14 zmielony jest do powierzchni właściwej popiołu od 2000 do 8000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , najkorzystniej od 3000 do 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .
3. Sposób przygotowywania zaprawy na bazie spoiwa mineralnego **znamienny tym**, że do standardowo stosowanych podstawowych składników zaprawy, to jest do mieszaniny wody z materiałem zestalonym o średnicy do 4 mm, na przykład z piaskiem lub żużłami ze spalarni, dodaje się spoiwo w postaci mieszaniny następujących odpadów wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923):
  - odpadu o kodzie 19 01 14 w postaci popiołu z termicznego przetworzenia osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych, w postaci pylistej, zawierającego w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  
oraz
  - jako aktywatora – pylistego odpadu o kodzie 19 01 07\* powstającego w trakcie oczyszczania za pomocą mleka wapiennego gazów odlotowych w instalacjach termicznego przetwarzania odpadów, w ilości od 1 do 75%, korzystnie od 10 do 40% masy pierwszego składnika spoiwa, to jest odpadu o kodzie 19 01 14, przy czym odpad o kodzie 19 01 07\* w odmianie pierwszej zawiera w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ , natomiast w odmianie drugiej zawiera w swoim składzie:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{F}$ ,  
natomiast składniki spoiwa dodaje się każdy z osobna albo razem, to jest w postaci wcześniej przygotowanej mieszaniny, następnie wszystkie składniki miesza się do momentu uzyskania mieszaniny homogenicznej, przy czym w zależności od rodzaju tych składników stosuje się ilość wody w proporcji od 0,2 : 1 do 2 : 1 w stosunku do użytych składników spoiwa, natomiast na jedną część spoiwa stosuje się do 20 części materiału zestalanego.
4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że odpad o kodzie 19 01 14 stosuje się w postaci pylistej zmielonej do powierzchni właściwej popiołu od 2000 do 8000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , najkorzystniej od 3000 do 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .
5. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że jako pylisty odpad o kodzie 19 01 07\* stosuje się odpad o następującym składzie procentowym:  $\text{SiO}_2$  – 2,03%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,43%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,55%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,15%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,75%,  $\text{CaO}$  – 67,45%,  $\text{MgO}$  – 0,39%,  $\text{TiO}_2$  – 0,14%,  $\text{SO}_3$  – 5,09%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,07%,  $\text{Cl}$  – 18,43%,  $\text{Br}$  – 0,14%,  $\text{F}$  – 0,08%, inne – 1,3%.
6. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że jako pylisty odpad o kodzie 19 01 07\* stosuje się odpad o następującym składzie procentowym:  $\text{SiO}_2$  – 2,78%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,46%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,33%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 18,38%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,44%,  $\text{CaO}$  – 35,68%,  $\text{MgO}$  – 0,28%,  $\text{TiO}_2$  – 0,25%,  $\text{SO}_3$  – 3,69%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,18%,  $\text{Cl}$  – 32,83%,  $\text{Br}$  – 0,09%,  $\text{F}$  – 0,36%, inne – 1,25%.
7. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że mieszaninę, korzystnie po jej pożądanym zafornowaniu, poddaje się obróbce hydrotermalnej poprzez poddanie niskoprężnemu naparzeniu w atmosferze nasyconej pary wodnej w temperaturze z zakresu od 40°C do 100°C, korzystnie od 50°C do 100°C, przy ciśnieniu o wartości poniżej ciśnienia atmosferycznego, lub wysokoprężnej obróbce hydrotermalnej w temperaturze z zakresu od 100°C do 220°C, korzystnie od 100°C do 140°C i w odpowiadającym temperaturze ciśnieniu nasyconej pary wodnej, przy czym optymalny czas naparzenia mieści się w zakresie od 4 do 24 godzin.
8. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że jako piasek stanowiący materiał zestalony stosuje się obojętny piasek kwarcowy, najkorzystniej o uziarnieniu  $\leq 2$  mm.
9. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że jako zestalony materiał stosuje się obojętny materiał w postaci żużła ze spalarni odpadów, przy czym jeżeli żużel zawiera wtrącenia, na przykład złom metali, poddaje się go procesom separacji w celu usunięcia wtrąceń.