

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244494 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **422988**

(22) Data zgłoszenia: **2017.09.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.04.08 BUP 08/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.05 WUP 06/2024**

(51) MKP:

C04B 18/10 (2006.01)

B09B 3/25 (2022.01)

C04B 103/14 (2006.01)

(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
EWA KAPELUSZNA, 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:

rzecz. pat. Mariusz Grzesiczak,
Dąbrowa Górnicza, PL

(54) Tytuł:

Cement z siarczanowym regulatorem czasu wiązania

PL 244494 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest cement z siarczanowym regulatorem czasu wiązania stanowiącym substytut siarczanu wapnia standardowo wykorzystywanego w technologii produkcji cementu, zwłaszcza gipsu lub anhydrytu.

Cement stanowi hydrauliczne spoiwo mineralne, otrzymywane w cementowniach z surowców mineralnych (margiel lub wapień i glina). Stosowany jest do przygotowywania zapraw cementowych, cementowo-wapiennych i betonów wykorzystywanych do łączenia materiałów budowlanych. Ze względu na skład i właściwości rozróżnia się dwie podstawowe grupy: cementy powszechnego użytku (w tym cement portlandzki) oraz cementy specjalne. Cement powstaje poprzez wypalenie surowców mineralnych na klinkier w piecu cementowym, a następnie zmielenie otrzymanego spieku z odpowiednim regulatorem czasu wiązania. W znanych mieszankach cementowych jako regulator czasu wiązania stosuje się zwykle naturalny siarczan wapnia w postaci gipsu lub anhydrytu, a czasami również inne dodatki. Przykładowo znany jest cement portlandzki czysty (bez dodatków), który w 95–100% składa się z klinkieru portlandzkiego, który stosuje się do wykonywania betonów wykorzystywanych przy konstrukcjach zbrojonych stropów, nadproży czy słupów. Innym rodzajem cementu jest cement hutniczy, który jest materiałem otrzymywanym przez drobne zmielenie klinkieru portlandzkiego i granulowanego żużla wielkopiecowego (nie mniej niż 36%), z dodatkiem siarczanu wapniowego. Cement hutniczy stosuje się w szczególności do betonów narażonych na działanie siarczanów, gdyż wykazuje wysoką odporność na korozję siarczanową. Betony wykonane z cementu hutniczego w okresie twardnienia wymagają starannej pielęgnacji. Minimum przez 14 dni należy często i obficie polewać je wodą, aby nie dopuścić do wyschnięcia. Zbyt szybkie wysychanie może doprowadzić do znacznego obniżenia wytrzymałości betonu.

Istotnym składnikiem cementu, wpływającym na jego właściwości oraz możliwości późniejszego zastosowania są materiały regulujące czas wiązania cementu. Z dotychczasowego stanu techniki znane są różnego rodzaju materiały regulujące czas wiązania cementu, w tym materiały pochodzące z odpadów z procesów spalania, w tym z procesów spalania węgla lub odpadów komunalnych, a także dodatków z procesów hutniczych. Przykładowo z chińskiego opisu patentowego CN200310108436 znany jest sposób zastosowania popiołu lotnego ze spalania odpadów komunalnych jako składnika cementu. Zakłada on stosowanie skomplikowanej obróbki popiołu w celu eliminacji metali ciężkich i niepożądanych jonów, na przykład poprzez moczenie w roztworze alkalicznym. Tak oczyszczony popiół stosowany jest jako dodatek mineralny do cementu.

W publikacji J.E. Aubert, B. Husson, N. Sarracone "Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement: Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash" Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 624–631, autorzy opisują zastosowanie odpadów w postaci popiołów lotnych ze spalarni odpadów komunalnych jako składnika zapraw. Wskazują jednak również na konieczność wcześniejszej obróbki i oczyszczania odpadu, między innymi z siarczanów.

Rozwiązanie o podobnym charakterze, dotyczące jednak produkcji klinkieru portlandzkiego opisano w japońskim patencie JPH11100243A.

Również z publikacji R. Kikuchi "Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker" Resources, Conservation and Recycling 31 (2001) 137–147, znany jest sposób utylizacji popiołów ze spalarni odpadów i wykorzystanie ich jako surowców do produkcji klinkieru portlandzkiego.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.294707 znany jest cement tektoglinokrzemianowy zawierający krzemiany K, Ca i Al oraz krzemiany Li, Na i Mg, w którego produkcji wykorzystuje się lotne pyły z elektrowni węglowych charakteryzowane przez $(CaO + MgO)$.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.307882 znany jest cement, który obok znanych składników takich jak klinkier portlandzki, żużel wielkopiecowy i gips zawiera aktywny dodatek hydrauliczny w postaci żużla konwertorowego w ilości 20–50% wagowych.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.333092 znany jest cement o podwyższonej wytrzymałości początkowej i zwiększonej odporności na korozję, który składa się z 50–95% wagowych klinkieru portlandzkiego, 1–50% wagowych popiołów siarczano-wapniowych z kotłów fluidalnych oraz ewentualnie regulatora czasu wiązania w ilości 0–5% wagowych i innych dodatków modyfikujących w ilości 0–20% wagowych.

Znane jest z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.332713 spoiwo cementowo-popiołowe aktywne mechanicznie i chemicznie, mające zastosowanie zwłaszcza w drogownictwie, również w budownictwie ogólnym, a ze względu na wysoki stopień rozdrobnienia wykorzystane może być do produkcji gotowych suchych zapraw wykończeniowych oraz do komponowania spoiwowych mieszanek dla

prac górniczych. Spoiwo składa się wagowo z 30 ÷ 83 części popiołu lotnego fluidalnego, otrzymanego ze spalania węgla w kotłach energetycznych z paleniskiem fluidalnym, zawierającego wolny tlenek wapnia CaO nie mniej niż 6% oraz siarczan SO₂ nie mniej niż 5%, zmielonego do powierzchni właściwej nie mniejszej niż 6000 cm²/g według Blaine'a, 12 ÷ 60 części cementu portlandzkiego, 5 ÷ 10 części mikrokrzemionki oraz przy komponowaniu betonów jest zarabiane wodą z aktywatorem chemicznym.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.341402 znana jest kompozycja, będąca rzadką zaprawą do wstrzykiwania, która zawiera: wodę, spoiwo hydrauliczne, takie jak cement i co najmniej 100 kg/m³ lotnych popiołów pochodzących ze spalania węgla w obiegowym złożu fluidalnym.

Obowiązujące normy dotyczące cementu nie definiują wprost wymagań stawianych siarczanom wapnia przeznaczonym do stosowania jako regulator czasu wiązania cementu. Dodatki te powinny gwarantować zawartość SO₃ w cemencie na poziomie podanym w normie. Zgodnie z normą cementową PN-EN 197-1 siarczan (VI) wapnia może być wprowadzany jako gips CaSO₄·2H₂O, półhydrat CaSO₄·0,5H₂O lub anhydryt CaSO₄. Norma dopuszcza również stosowanie siarczanu (VI) wapnia dostępnego jako produkt odpadowy określonych procesów przemysłowych.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923) zawiera wykaz odpadów, w którym wymieniony jest odpad o kodzie 190115* w postaci pyłów z kotłów zawierających substancje niebezpieczne, mieszczący 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 1901 (Odpady ze spalarni odpadów, w tym z instalacji do pirolizy odpadów). Pyły z kotłów ze spalarni odpadów mogą, w zależności od technologii spalania i odsiarczania spalin zawierać znaczne ilości siarczanu (VI) wapnia w postaci anhydrytu II, jednocześnie odpady takie często zawierają mało rozpuszczalnych związków chloru, co powoduje, iż mogą być w określonych warunkach stosowane jako regulator czasu wiązania cementu.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie mieszanki cementowej z wykorzystaniem pyłów z kotłów ze spalarni odpadów, które będą posiadać dobre właściwości regulatora wiązania cementu, a jednocześnie będą spełniać wymagania wynikające z obowiązujących norm, zwłaszcza dotyczące ochrony środowiska.

Istotę wynalazku stanowi cement z siarczanowym regulatorem czasu wiązania, który obok podstawowego składnika cementu w postaci klinkieru, zwłaszcza portlandzkiego, zawiera regulator czasu wiązania w postaci mieszanki pyłów odpadowych z kotłów zawierających substancje niebezpieczne z naturalnym siarczanem wapnia w postaci anhydrytu, przy czym wspomniane pyły odpadowe oznaczone są kodem 190115* zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923), skład pyłów odpadowych jest następujący:

składnik	zawartość [%]
Na ₂ O	10,17
MgO	1,73
Al ₂ O ₃	5,39
SiO ₂	14,29
P ₂ O ₅	2,12
SO ₃	29,8
Cl	0,58
K ₂ O	1,55
CaO	17,15
TiO ₂	6,37
Fe ₂ O ₃	5,35
Br	0,01
F	0,14
Inne	5,36

a udział pyłów odpadowych w mieszance wynosi od 10% do 30%, natomiast procentowy udział poszczególnych składników w cemencie jest następujący: klinkier od 92,4% do 93,5%, anhydryt od 4,1% do 5,4%, pyły odpadowe od 1,2% do 3,5%, a proporcje poszczególnych składników dobrane są w taki sposób, by zawartość siarczanu wapnia w przeliczeniu na zawartość tlenu siarki (SO_3) w stosunku do masy cementu nie przekraczała 4%.

Kotłowe pyły odpadowe o kodzie 190115* to pyły z kotłów zawierających substancje niebezpieczne, mieszczące 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 1901 (Odpady ze spalarni odpadów, w tym z instalacji do pirolizy odpadów).

Korzystnie, pyły odpadowe z kotłów zawierających substancje niebezpieczne stanowiące składnik regulatora czasu wiązania cementu mają powierzchnię właściwą od $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ do $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Korzystnie, cement zawiera dodatek mineralny w postaci popiołów lotnych lub żużla wielkopieczowego granulowanego lub kamienia wapiennego, w ilości od 1% do 95% masy cementu.

W procesie produkcji cementu według wynalazku mieszaninę pyłów odpadowych z anhydrytem wprowadza się do instalacji mielącej i mieli razem z klinkierem i ewentualnymi dodatkami mineralnymi, bądź mieli się osobno (do powierzchni właściwej około $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ – $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$) i dodaje do pozostałych składników cementu w mieszalniku.

Rozwiązanie według wynalazku zostanie bliżej objaśnione na poniższych przykładach realizacji.

Przykład 1

Cement o składzie określonym w tabeli 3, który obok podstawowego składnika cementu w postaci klinkieru (o składzie pokazanym w tabeli 1) zawiera regulator czasu wiązania w postaci mieszanki kotłowych pyłów odpadowych o kodzie 190115* (o składzie pokazanym w tabeli 2) z naturalnym siarczanem wapnia w postaci anhydrytu, przy czym w mieszance tej proporcja siarczanu wapnia w postaci anhydrytu w stosunku do siarczanu wapnia pochodzącego z kotłowych pyłów odpadowych wynosi 90% : 10%.

Tabela 1. Skład klinkieru

składnik	zawartość [%]
Na_2O	0,58
MgO	0,86
Al_2O_3	4,66
SiO_2	23,69
P_2O_5	0,16
SO_3	0,15
Cl	0,01
K_2O	0,17
CaO	66,72
TiO_2	0,34
MnO	0,03
Fe_2O_3	2,27

Tabela 2. Skład chemiczny pyłów 190115* użytych w cemencie z przykładu 1.

składnik	zawartość [%]
Na_2O	10,17
MgO	1,73
Al_2O_3	5,39
SiO_2	14,29
P_2O_5	2,12
SO_3	29,8
Cl	0,58
K_2O	1,55
CaO	17,15
TiO_2	6,37
Fe_2O_3	5,35
Br	0,01
F	0,14
Inne	5,36

W celu oceny właściwości cementu według wynalazku, przygotowano typowy cement na bazie klinkieru i anhydrytu, zawierający 3,5% SO_3 i stanowiący materiał odniesienia w badaniach. Następnie przygotowano cement według wynalazku, w którym 10% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115* (o 29,8% zawartości SO_3 w pyłe), w takiej ilości pyłu, aby cement zawierał 3,5% SO_3 . Składy cementów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Skład cementów.

Nazwa	Zawartość składnika [kg]			Zawartość [%]
	Klinkier	Anhydryt	Odpad 190115*	SO_3
CEM I odniesienia	8,460	0,540	-	3,5
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	8,460	0,486	0,106	3,5

Każdy z cementów zmielono do powierzchni właściwej około $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$. W obu przypadkach mielenie trwało 105 minut. Wykonano badanie wodożądności. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki badania wodożądności wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	masa cementu [g]	masa wody [g]	wodożądność [%]
CEM I odniesienia	500	130	26,0
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	500	131	26,2

Wyniki wskazują, że zmiana wodożądności mieści się w granicy błędu metody. W tabeli 5 pokazano wyniki badania czasu wiązania badanych cementów.

Tabela 5. Wyniki badania czasu wiązania wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	początek czasu wiązania [min]	koniec czasu wiązania [min]	różnica [min]
CEM I odniesienia	130	180	50
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	165	210	45

Uzyskane wyniki wskazują na większą efektywność mieszanki anhydrytu z pyłem odpadowym 190115* jako regulatora czasu wiązania. Oznacza to, iż wprowadzenie pyłu odpadowego umożliwia dodatkowe ograniczenie ilości naturalnego anhydrytu.

W tabeli 6 przedstawiono wyniki badania konsystencji normowej zaprawy z badanymi cementami wg PN EN 1015-3:2005.

Tabela 6. Wyniki badania konsystencji wg PN EN 1015-3:2005.

rodzaj cementu	Rozpływ zaprawy normowej [mm]
CEM I odniesienia	185
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	190

Zastąpienie 10% anhydrytu naturalnego pyłem odpadowym 190115* nie wpłynęło znacząco na konsystencję zaprawy normowej.

W tabeli 7 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie cementu odniesienia (anhydryt jako regulator czasu wiązania) oraz cementu w którym 10% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115*.

Tabela 7. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie wg PN-EN 196-1.

	wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni
CEM I odniesienia	19,6	34,2	53,2	64,6
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	17,5	34,7	50,3	62,4

Zastosowanie pyłu odpadowego powoduje niewielkie (do około 6%) spadki wytrzymałości na ściskanie, co należy traktować wprawdzie jako skutek uboczny wprowadzenia odpadu, jednak niewielki w porównaniu do jego innych zalet.

Wykonano również badania wymywalności jonów, których wyniki przedstawiono w tabelach 8 i 9. Stwierdzono, że zastąpienie 10% anhydrytu pyłem odpadowym 190115* skutkowało podniesieniem wymywalności baru, jednak jest ono nieznaczne i mieści się w zakresie wymagań dla materiałów obojętnych w świetle przyjętych norm.

Tabela 8. Stężenia jonów ołowiu i baru w eluatach.

zaprawa	Ba	Pb
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,502	<0.002
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	1,013	<0.002
materiał obojętny	2	0,05

Tabela 9. Stężenia jonów chromu i molibdenu w eluatach.

zaprawa	Cr	Mo
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,047	0,046
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	0,024	0,008

Uzyskane wyniki (tabela 9) pokazują, że użycie pyłu odpadowego 190115* jako substytutu 10% anhydrytu naturalnego pozwala na obniżenie wymywalności chromu (o około 50%) oraz molibdenu (o około 80%) ze stwardniałych zapraw cementowych. Pozwala to na ograniczenie stosowania środków redukujących chrom sześciowartościowy niekorzystnie wpływający na środowisko, a co za tym idzie obniżenie kosztu wytwarzania cementu.

Przykład 2

Cement o składzie określonym w tabeli 10, który obok podstawowego składnika cementu w postaci klinkieru (o składzie pokazanym w tabeli 1) zawiera regulator czasu wiązania w postaci mieszanki kotłowych pyłów odpadowych o kodzie 190115* (o składzie pokazanym w tabeli 2) z naturalnym siarczanem wapnia w postaci anhydrytu, przy czym w mieszance tej proporcja siarczanu wapnia w postaci anhydrytu w stosunku do siarczanu wapnia pochodzącego z kotłowych pyłów odpadowych o kodzie 190115* wynosi 80% : 20%.

W celu oceny właściwości cementu według wynalazku, przygotowano typowy cement na bazie klinkieru i anhydrytu, zawierający 3,5% SO_3 i stanowiący materiał odniesienia w badaniach. Następnie przygotowano cement według wynalazku, w którym 20% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115* (o 29,8% zawartości SO_3 w pyłe), w takiej ilości pyłu, aby cement zawierał 3,5% SO_3 . Składy cementów przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Skład cementów.

Nazwa	Zawartość składnika [kg]			Zawartość [%]
	Klinkier	Anhydryt	Odpad 190115*	SO_3
CEM I odniesienia	8,460	0,540	-	3,5
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	8,460	0,431	0,212	3,5

Każdy z cementów zmielono do powierzchni właściwej około $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$. W obu przypadkach mielenie trwało 105 minut. Wykonano badanie wodozadności. Wyniki przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wyniki badania wodozadności wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	masa cementu [g]	masa wody [g]	wodozadność [%]
CEM I odniesienia	500	130	26,0
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	500	131	26,2

Wyniki wskazują, że zmiana wodozadności mieści się w granicy błędu metody. W tabeli 12 pokazano wyniki badania czasu wiązania badanych cementów.

Tabela 12. Wyniki badania czasu wiązania wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	początek czasu wiązania [min]	koniec czasu wiązania [min]	różnica [min]
CEM I odniesienia	130	180	50
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	170	210	40

Uzyskane wyniki wskazują na większą efektywność mieszanki anhydrytu z pyłem odpadowym 190115* jako regulatora czasu wiązania. Oznacza to, iż wprowadzenie pyłu odpadowego umożliwia dodatkowe ograniczenie ilości naturalnego anhydrytu.

W tabeli 13 przedstawiono wyniki badania konsystencji normowej zaprawy z badanymi cementami wg PN EN 1015-3:2005.

Tabela 13. Wyniki badania konsystencji wg PN EN 1015-3:2005

rodzaj cementu	Rozpływ zaprawy normowej [mm]
CEM I odniesienia	185
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	190

Zastąpienie 20% anhydrytu naturalnego pyłem odpadowym 190115* nie wpłynęło znacząco na konsystencję zaprawy normowej.

W tabeli 14 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie cementu odniesienia (anhydryt jako regulator czasu wiązania) oraz cementu w którym 20% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115*.

Tabela 14. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie wg PN-EN 196-1.

	wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni
CEM I odniesienia	19,6	34,2	53,2	64,6
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	18,9	34,1	48,4	61,1

Zastosowanie pyłu odpadowego powoduje niewielkie (do około 9%) spadki wytrzymałości na ściskanie, co należy traktować wprawdzie jako skutek uboczny wprowadzenia odpadu, jednak niewielki w porównaniu do jego innych zalet.

Wykonano również badania wymywalności jonów, których wyniki przedstawiono w tabelach 15 i 16. Stwierdzono, że zastąpienie 20% anhydrytu pyłem odpadowym 190115* skutkowało podniesieniem wymywalności baru oraz ołowiu, jednak jest ono nieznaczne i mieści się w zakresie wymagań dla materiałów obojętnych w świetle przyjętych norm.

Tabela 15. Stężenia jonów ołowiu i baru w eluatach.

zaprawa	Ba	Pb
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,502	<0,002
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	1,140	0,015
materiał obojętny	2	0,05

Tabela 16. Stężenia jonów chromu i molibdenu w eluatach.

zaprawa	Cr	Mo
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,047	0,046
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	0,025	0,010

Uzyskane wyniki (tabela 16) pokazują, że użycie pyłu odpadowego 190115* jako substytutu 20% anhydrytu naturalnego pozwala na obniżenia wymywalności chromu (o około 46%) oraz molibdenu (o około 78%) ze stwardniałych zapraw cementowych. Pozwala to na ograniczenie stosowania środków redukujących chrom sześciowartościowy niekorzystnie wpływający na środowisko, a co za tym idzie obniżenie kosztu wytwarzania cementu.

Przykład 3

Cement o składzie określonym w tabeli 17, który obok podstawowego składnika cementu w postaci klinkieru (o składzie pokazanym w tabeli 1) zawiera regulator czasu wiązania w postaci mieszanki kotłowych pyłów odpadowych o kodzie 190115* (o składzie pokazanym w tabeli 2) z naturalnym siarczanem wapnia w postaci anhydrytu, przy czym w mieszance tej proporcja siarczanu wapnia w postaci anhydrytu w stosunku do siarczanu wapnia pochodzącego z kotłowych pyłów odpadowych o kodzie 190115* wynosi 70% : 30%.

W celu oceny właściwości cementu według wynalazku, przygotowano typowy cement na bazie klinkieru i anhydrytu, zawierający 3,5% SO_3 i stanowiący materiał odniesienia w badaniach. Następnie przygotowano cement według wynalazku, w którym 30% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115* (o 29,8% zawartości SO_3 w pyłe), w takiej ilości pyłu, aby cement zawierał 3,5% SO_3 . Składy cementów przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Skład cementów.

Nazwa	Zawartość składnika [kg]			Zawartość [%]
	Klinkier	Anhydryt	Odpad 19 01 15*	SO_3
CEM I odniesienia	8,460	0,540	-	3,5
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	8,460	0,378	0,318	3,5

Każdy z cementów zmielono do powierzchni właściwej około $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$. W obu przypadkach mielenie trwało 105 minut. Wykonano badanie wodożądności. Wyniki przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wyniki badania wodożądności wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	masa cementu [g]	masa wody [g]	wodożądność [%]
CEM I odniesienia	500	130	26,0
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	500	133	26,6

Wyniki wskazują, że zmiana wodożądności jest nieznaczna.

W tabeli 19 pokazano wyniki badania czasu wiązania badanych cementów.

Tabela 19. Wyniki badania czasu wiązania wg PN-EN 196-3.

rodzaj cementu	początek czasu wiązania [min]	koniec czasu wiązania [min]	różnica [min]
CEM I odniesienia	130	180	50
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	180	220	40

Uzyskane wyniki wskazują na większą efektywność mieszanki anhydrytu z pyłem odpadowym 190115* jako regulatora czasu wiązania. Oznacza to, iż wprowadzenie pyłu odpadowego umożliwia dodatkowe ograniczenie ilości naturalnego anhydrytu.

W tabeli 20 przedstawiono wyniki badania konsystencji normowej zaprawy z badanymi cementami wg PN EN 1015-3:2005.

Tabela 20. Wyniki badania konsystencji wg PN EN 1015-3:200 05.

rodzaj cementu	Rozpływ zaprawy normowej [mm]
CEM I odniesienia	185
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	184

Zastąpienie 30% anhydrytu pyłem odpadowym 190115* nie wpłynęło znacząco na konsystencję zaprawy normowej.

W tabeli 21 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie cementu odniesienia (anhydryt jako regulator czasu wiązania) oraz cementu w którym 30% anhydrytu zastąpiono pyłem odpadowym 190115*.

Tabela 21. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie wg PN-EN 196-1.

	wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni
CEM I odniesienia	19,6	34,2	53,2	64,6
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	18,9	33,2	47,6	57,1

Zastosowanie pyłu odpadowego powoduje (do około 12%) spadki wytrzymałości na ściskanie, co należy traktować wprawdzie jako skutek uboczny wprowadzenia odpadu, jednak niewielki w porównaniu do innych jego zalet.

Wykonano również badania wymywalności jonów, których wyniki przedstawiono w tabelach 22 i 23. Stwierdzono, że zastąpienie 30% anhydrytu pyłem odpadowym 190115* skutkowało podniesieniem wymywalności baru oraz ołowiu, jednak jest ono nieznaczne i mieści się w zakresie wymagań dla materiałów obojętnych w świetle przyjętych norm.

Tabela 22. Stężenia jonów ołowiu i baru w eluatach

zaprawa	Ba	Pb
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,502	<0,002
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	1,485	0,028
Limit - materiał obojętny	2	0,05

Tabela 23. Stężenia jonów chromu i molibdenu w eluatach.

zaprawa	Cr	Mo
	mg/dm ³	
CEM I odniesienia	0,047	0,046
CEM I z dodatkiem pyłów odpadowych 190115*	0,020	<0,001

Uzyskane wyniki (tabela 23) pokazują, że użycie pyłu odpadowego 190115* jako substytutu 30% anhydrytu naturalnego pozwala na obniżenia wymywalności chromu (o około 57%) oraz praktyczną eliminację wymywania molibdenu (stężenie w eluacie poniżej 1 ppb) ze stwardniałych zapraw cementowych. Pozwala to na ograniczenie stosowania środków redukujących chrom sześciowartościowy niekorzystnie wpływający na środowisko, a co za tym idzie obniżenie kosztu wytwarzania cementu.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala osiągnąć kilka korzyści, również ekologicznych. Pierwszą jest redukcja zapotrzebowania na naturalny anhydryt/gips stosowany dotychczas jako regulator czasu wiązania cementu. Pozwala to oszczędzać zasoby naturalne i wpisuje się w politykę zrównoważonego rozwoju. Kolejną korzyścią jest możliwość zagospodarowania uciążliwych odpadów jakimi są pyły ze spalarni odpadów i ograniczenia składowania tych odpadów. Biorąc pod uwagę fakt, iż przemysł cementowy to przemysł wybitnie materiałochłonny, ilości odpadów, które mogą być w ten sposób odzyskane są bardzo duże. Co ważne, proponowane rozwiązanie pozwala na zastosowanie odpadu jako

surowca i dodatkowo umożliwia jego immobilizację w stabilnych matrycach opartych na cementach portlandzkich. Na uwagę zasługuje również korzystny wpływ pyłów na wymywalność chromu. Zastosowanie pyłów jako substytutu, korzystnie od 10 do 30%, ale nawet do 100% anhydrytu pozwala na ograniczenie wymywalności tego groźnego pierwiastka nawet o kilkadziesiąt procent. Podobną korzyść odnieść można jeśli chodzi o wymywalność molibdenu. W tym wypadku efekt jest jeszcze lepszy, o czym przekonują wyniki badań pokazane w powyższych przykładach wynalazku.

Siarczanowy regulator czasu wiązania cementu stanowiący o istocie niniejszego wynalazku znajduje zastosowania rynkowe między innymi w technologii produkcji cementu portlandzkiego lub spoiw specjalnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Cement z siarczanowym regulatorem czasu wiązania, **znamienny tym**, że obok podstawowego składnika cementu w postaci klinkieru, zwłaszcza portlandzkiego, zawiera regulator czasu wiązania w postaci mieszanki pyłów odpadowych z kotłów zawierających substancje niebezpieczne z naturalnym siarczanem wapnia w postaci anhydrytu, przy czym skład pyłów odpadowych jest następujący:

składnik	zawartość [%]
Na ₂ O	10,17
MgO	1,73
Al ₂ O ₃	5,39
SiO ₂	14,29
P ₂ O ₅	2,12
SO ₃	29,8
Cl	0,58
K ₂ O	1,55
CaO	17,15
TiO ₂	6,37
Fe ₂ O ₃	5,35
Br	0,01
F	0,14
Inne	5,36

a udział pyłów odpadowych w mieszance wynosi od 10% do 30%, natomiast procentowy udział poszczególnych składników w cemencie jest następujący: klinkier od 92,4% do 93,5%, anhydryt od 4,1% do 5,4%, pyły odpadowe od 1,2% do 3,5%, a proporcje poszczególnych składników dobrane są w taki sposób, by zawartość siarczanu wapnia w przeliczeniu na zawartość tlenku siarki (SO₃) w stosunku do masy cementu nie przekraczała 4%.

2. Cement według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pyły odpadowe z kotłów zawierających substancje niebezpieczne stanowiące składnik regulatora czasu wiązania cementu mają powierzchnię właściwą od 2000 cm²/g do 10000 cm²/g.
3. Cement według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek mineralny w postaci popiołów lotnych lub żużla wielkopieczowego granulowanego lub kamienia wapiennego, w ilości od 1% do 95% masy cementu.