

## Sposób wytwarzania kruszywa lekkiego ze zużytych sorbentów i kruszywo lekkie

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kruszywa lekkiego pozwalający na obniżenie temperatur technologicznych i zastosowaniu zużytych sorbentów 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 polskiego 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 szybowo-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 szybowo-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 kg/m<sup>3</sup>, a wytrzymałość na miążdzenie 4-8 MPa. Znane jest kruszywo lekkie popiołoporytowe POLLYTAG uzyskiwane w wyniku granulowania i spiekania popiołu lotnego w temperaturze 1000-1350°C i posiadające Certyfikat Zgodności nr 1488-CPD-0011. Otrzymane kruszywa w zależności od frakcji (4–8mm, 6–12 mm, 0,5–4 mm, 2–5 mm) mają gęstość nasypową w stanie luźnym 650–850 kg/m<sup>3</sup>, gęstość pozorną do 1,45 g/cm<sup>3</sup>. Wytrzymałość na ścislenie 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 dokumentu patentowego CA1337359 (C) znane jest wytwarzanie kruszywa z osadów odseparowanych ze ścieków przy zastosowaniu gliny i flokulantów. Osad wypalany jest w wysokiej temperaturze w celu otrzymania ceramicznych cząstek. Utleniona materia organiczna oraz metale ciężkie związane w strukturze kruszywa nie wymywają się, otrzymany materiał można zastosować do betonu.

Z dokumentu patentowego US2016052823 (A1) znany jest proces wytwarzania syntetycznego kruszywa lekkiego z gliny i z co najmniej jednego strumienia odpadów, takiego jak olej odpadowy lub osad ściekowy. Mieszaninę formuje się w granulki i poddaje procesowi wypalania w różnych temperaturach, w których następuje kalcynacja i pęcznienie wyrobu. Otrzymane lekkie kruszywo syntetyczne o niskiej gęstości może mieć zastosowanie jako materiał budowlany do izolacji cieplnej.

Z dokumentu patentowego CN107311687 (A) znane jest wytwarzanie keramzytu z bentonitu w ilości 5-10% wagowych, 3-5% słomy, 30-50% popiołu

lotnego i komunalnego osadu. Kruszywo lekkie pełni wymagania GB/ T17431.1-2010 dla sztucznych kruszyw lekkich.

Z opisu zgłoszenia patentowego nr CN107188601 (A) znany jest sposób wytwarzania kruszywa lekkiego z 70-80% szlamu komunalnego, 15-25% sproszkowanego węgla, 1-5% sproszkowanego karborundu i 2-10% fosforanu wapniowego. Po wymieszaniu wszystkich składników zastosowano metodę formowania tłoczego przy użyciu ciśnienia 5-15 MPa. Wysuszony materiał w temperaturze 100-120°C przez 40 minut, umieszczono w piecu, w którym stopniowo zwiększano temperaturę od 120 do 600°C przez 80 minut, a następnie do około 1060°C z prędkością nagrzewania 5-10°C/min. Otrzymane kruszywo lekkie ma nasiąkliwość nie większą niż 10%, gęstość nasypową nie większą niż 500 kg/m<sup>3</sup>, a wytrzymałość na ściskanie nie mniejszą niż 0,4 MPa.

Z dokumentu patentowego nr KR20160147371 (A) znane jest wytwarzanie porowatych kruszyw lekkich o wysokiej wytrzymałości. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem mieszanina ceramiczna do przygotowania kruszyw zawiera: 30-50 części wagowych wody i osadu ściekowego, 10-20 części wagowych szlamu, 20-30 części wagowych skalenia, 20-30 części wagowych czerwonej gliny, 10-15 części wagowych miki, 5-10 części wagowych stłuczki, 1-2 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 1-2 części wagowe dodatku spieniającego. Utworzone kruszywa są lekkimi materiałami o dużej wytrzymałości i mogą mieć szerokie zastosowanie.

Z 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 ogniotrwałe, o wysokiej wytrzymałości i porowatości zamkniętej.

Z opisu patentowego PL 224734 (B1) znany jest sposób wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych i NaOH, który polega na tym, że do reaktora 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, 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 partię 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 o 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 podsadzania podziemnych wyrobisk oraz jako środek do makroniwelacji i prekonsolidacji terenów zdegradowanych.

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 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 granulek 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 1,4g/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 miazdzenie 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 sposób otrzymywania kruszywa lekkiego ze zużytych sorbentów zeolitowych po sorpcji substancji ropopochodnych oraz gliny w publikacji Franus M., Józefaciuk G., Bandura L., Franus W., Use of spent zeolite sorbents for preparation of lightweight aggregates differing in microstructure, Minerals, nr 7(2), 25, s. 1-14, 2017. Glinę oraz zużyte sorbenty zeolitowe zmieszano w stosunku ilościowym 9:1 dodając wody aż do uzyskania plastycznej konsystencji. Uformowane granulki o średnicy 8-16 mm suszono przez 15 godzin w temperaturze od 40°C do 110°C stopniowo zwiększając temperaturę. Wysuszony materiał wypalono w piecu komorowym w temperaturze 1150°C przez pół godziny, w którym przyrost temperatury wynosił 5°/min. Otrzymane kruszywa z zużytych sorbentów klinoptilolitowych i NAP1 charakteryzowały się gęstością właściwą 2,63 i 2,59 g/cm<sup>3</sup>, gęstością objętościową 1,27 i 0,76 g/cm<sup>3</sup>, wytrzymałością na miazdzenie 1,56 i 1,41 MPa, odpowiednio.

Znane jest z artykułu Król M., Wons W., Brylska E., Wróbel B., Mozgawa W., Wypalane kruszywo lekkie z dodatkiem zeolitów po sorpcji substancji ropopochodnych, Materiały Ceramiczne 68, ISSN 1505-1269, 3 2016, s. 259-265 znane jest wypalane kruszywo lekkie z dodatkiem zeolitów po sorpcji substancji ropopochodnych. W publikacji opisano wykorzystanie zużytego sorbentu zeolitowego jako składnika modyfikującego skład mieszanki surowcowej do otrzymywania wypalanego kruszywa lekkiego. Materiałami wyjściowymi stosowanymi do wytworzenia granul kruszywa była glina (ił montmorillonitowy) oraz dwa rodzaje zeolitów: naturalny klinoptilolit i zeolit Na-P1. Zeolity te nasączono związkiem ropopochodnym w postaci oleju napędowego Verva. Przedstawiono metody pomiarowe wraz z wykonywanymi badaniami mającymi na celu określenia składu fazowego kruszywa lekkiego wraz z dyfraktogramami i widmami IR potwierdzającymi uzyskane rezultaty. Glina i zeolity nie reagują w żaden sposób ze sobą co wynika z badań dyfrakcji rentgenowskiej mieszanin gliny z dodatkiem sorbentów zeolitowych.

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.

Celem wynalazku jest otrzymanie kruszywa lekkiego z wykorzystaniem zużytych sorbentów klinoptilolitowych i roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów będący wodnym roztworem NaOH przy użyciu mikrofal.

Istotą sposobu wytwarzania kruszywa lekkiego ze zużytych sorbentów i gliny jest to, że do mieszaniny powstałej z gliny w ilości od 75% do 95% masowych suchej mieszaniny i zużytego sorbentu klinoptilolitowego powstałego w wyniku sorpcji oleju napędowego przez klinoptilolit 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 gliny, osadów ściekowych i mieszaniny w postaci glinokrzemianu o strukturze nefelinu.

Istotą kruszywa lekkiego zawierającego glinę i zużyty sorbent klinoptilolitowy, jest to, że składa się z gliny w ilości od 45,73 do 49,95% masowych suchej mieszaniny, ze zużytego sorbentu klinoptilolitowego powstałego w wyniku sorpcji oleju napędowego PKN Orlen-Verva On przez klinoptilolit w ilości od 2,63 do 15,24% masowych suchej mieszaniny oraz mieszaniny w postaci glinokrzemianu o strukturze nefelinu w ilości od 39,03 do 47,42% masowych suchej mieszaniny powstałego po odparowaniu przez suszenie i działanie mikrofal poreakcyjnego roztworu wodnego NaOH po syntezie zeolitów.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest to, że stosuje się zużyty sorbent klinoptilolitowy, który jest odpadem powstałym po sorpcji oleju napędowego PKN Orlen-Verva On, co wpływa na obniżenie kosztów wytwarzania kruszywa lekkiego oraz na zmniejszenie ilości odpadów. Dodatkowo korzystnym aspektem jest

zastosowanie roztworu poreakcyjnego po syntezie zeolitów, w postaci wodnego roztworu NaOH, 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 zużytych sorbentów. 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 z geotechnice, ogrodnictwie, inżynierii środowiska, w budownictwie.

Sposób obniżenia temperatur technologicznych kruszywa lekkiego według wynalazku zachowuje właściwości fizyko mechaniczne 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 miażdżenie.

#### Przykład 1.

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

Tabela 1. Udział procentowy składników mieszanki w pierwszym przykładzie wykonania

Nazwa składnika mieszanki	Udział masowy składników w mieszance [%]
Gлина 0,063/0,1 mm	75
Zużyty sorbent klinoptilolitowy o pojemności sorpcyjnej względem oleju napędowego PKN Orlen - Verva On - 0,47 g/g	25

Wytworzono odpad w postaci zużytego klinoptilolitu po sorpcji substancji ropopochodnych, w ten sposób, że do szklanej kolumny ze spiekami o średnicy 1 cm i wysokości 50 cm włożono krążki filtracyjne i wypełniono je klinoptilolitem o średnicy

ziaren poniżej 0,2 mm, powierzchni właściwej 18,2 m<sup>2</sup>/g, w ilości 1 g, a następnie zalano olejem napędowym PKN Orlen-Verva On o gęstości 0,833 g/cm<sup>3</sup> aż do całkowitego wysycenia złoża. Pozostałości oleju usunięto delikatnie pod zwiększonym ciśnieniem zestawem do ekstrakcji próżniowej Baker.

5 Osobno wytworzono roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów będący wodnym roztworem NaOH w ten sposób, że do reaktora opisanego w opisie patentowym nr PL 224734 (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  
10 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,  
15 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 zadanego czasu reakcji 36 h system grzania wyłączono.  
20 Partie produktu reakcji skierowano na prasę hydrauliczną, w której oddzielono materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH.

Osobno do gliny o frakcji 0,063/0,1 mm, o której mowa w tab. 1 pochodzącej z kopalni kruszyw lekkich w Mszczonowie o składzie: 66,50% wagowych SiO<sub>2</sub>, 14,30% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,10% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,20% wagowych MgO,  
25 1,37% wagowych K<sub>2</sub>O, 0,43% wagowych Na<sub>2</sub>O, 0,32% wagowych CaO, 0,22% wagowych TiO<sub>2</sub>, 0,02% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,04% wagowych SO<sub>3</sub>, stratach prażenia 9,5%, w ilości 200 g – 75% suchej mieszaniny, dodano zużyty sorbent klinoptilolitowy o pojemności sorpcyjnej względem oleju napędowego PKN Orlen-Verva On - 0,47 g/g, w ilości 66,67 g - 25% suchej mieszaniny i mieszano przez 1  
30 min w mieszadle.

Do powstałej mieszaniny o łącznej masie 266,67 g - 100% suchej mieszaniny dodano roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu NaOH, otrzymanego według powyżej przedstawionej procedury, w ilości 80%

masowo suchej mieszanki - 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 5 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% gliny, 15,24% zużytego sorbentu klinoptilolitowego oraz 39,03% mieszanki w postaci glinokrzemianu o strukturze nefelinu. Wytworzone kruszywa lekkie poddano badaniom, których średnie wyniki 10 przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 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> ]	2790
Gęstość objętościowa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[kg/m <sup>3</sup> ]	940
Gęstość nasypowa kruszyw wg PN-EN-1097-3 – w stanie luźnym – w stanie zagęszczonym	[kg/m <sup>3</sup> ]	540 670
Jamistość wg PN-EN-1097-3	[%]	80
Porowatość wg PN-EN-1097-3	[%]	66
Nasiąkliwość wg PN-EN-1097-3	[%]	10,00
Odporność na miażdżenie wg PN-EN 13055	[MPa]	1,36

## Przykład 2.

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

5 Tabela 3. Udział procentowy składników mieszanki w drugim przykładzie wykonania

Nazwa składnika mieszanki	Udział masowy składników mieszanki [%]
Gлина 0,063/0,1 mm	95
Zużyty sorbent klinoptilolitowy o pojemności sorpcyjnej względem oleju napędowego PKN Orlen -Verva On - 0,47 g/g	5

Wytworzono odpad w postaci zużytego klinoptilolitu po sorpcji substancji ropopochodnych, w ten sposób, że do szklanej kolumny ze spiekami o średnicy 1 cm i wysokości 50 cm włożono krążki filtracyjne i wypełniono je klinoptilolitem o średnicy ziaren poniżej 0,2 mm, powierzchni właściwej 18,2 m<sup>2</sup>/g, w ilości 1 g, a następnie zalano olejem napędowym PKN Orlen-Verva On o gęstości 0,833 g/cm<sup>3</sup> aż do całkowitego wysycenia złoża. Pozostałości oleju usunięto delikatnie pod zwiększonym ciśnieniem zestawem do ekstrakcji próżniowej Baker.

Osobno wytworzono roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów będący wodnym roztworem NaOH w ten sposób, że do reaktora opisanego w opisie patentowym nr PL 224734 (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 po uzyskaniu zadanej masy został zsypywany do ww. reaktora w ilości 20 kg. Następnie całość mieszanki 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 36 h system grzania wyłączono. Partie produktu reakcji skierowano na prasę hydrauliczną, w której oddzielono materiał zeolitowy od roztworu wodnego NaOH.

5           Osobno do gliny o frakcji 0,063/0,1 mm z kopalni kruszyw lekkich w Mszczonowie o której mowa w tab. 3 i składzie: 66,50% wagowych SiO<sub>2</sub>, 14,30% wagowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,10% wagowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,20% wagowych MgO, 1,37% wagowych K<sub>2</sub>O, 0,43% wagowych Na<sub>2</sub>O, 0,32% wagowych CaO, 0,22% wagowych TiO<sub>2</sub>, 0,02% wagowych P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,04% wagowych SO<sub>3</sub>, stratach prażenia 9,5%, w ilości 200 g –  
10 95% suchej mieszanki, dodano zużyty sorbent klinoptilolitowy o pojemności sorpcyjnej względem oleju napędowego PKN Orlen-Verva On - 0,47 g/g, w ilości 10,5 g – 5% suchej mieszanki i mieszano przez 1 min w mieszadle.

Do powstałej mieszanki o łącznej masie 210,5 g – 100% suchej mieszanki dodano roztwór poreakcyjny po syntezie zeolitów w postaci wodnego roztworu  
15 NaOH, otrzymanego według powyżej przedstawionej procedury, w ilości 110% masowo suchej mieszanki – 231,6 g i mieszano przez kolejne 180 s aż do uzyskania plastycznej konsystencji. Z dokładnie zhomogenizowanego zarobu wyrobiono ręcznie granule o średnicach od 8 do 16 mm i suszono w temperaturze 22°C przez 1,5 h. Po suszeniu próbki przeniesiono do mikrofal gdzie poddano je  
20 działaniu mikrofal o mocy 1100 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% gliny, 2,63% zużytego sorbentu klinoptilolitowego oraz 47,42% mieszanki w postaci glinokrzemianu o strukturze nefelinu. Wytworzone kruszywa lekkie poddano badaniom, których  
25 średnie wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości parametrów kruszyw lekkich wytworzonych w drugim przykładzie wykonania

Właściwości	Jednostka	Wyniki badań kruszywa lekkiego
Gęstość właściwa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[kg/m <sup>3</sup> ]	2780
Gęstość objętościowa kruszyw wg PN-EN-1097-3	[kg/m <sup>3</sup> ]	930
Gęstość nasypowa kruszyw wg PN-EN-1097-3 – w stanie luźnym – w stanie zagęszczonym	[kg/m <sup>3</sup> ]	535 665
Jamistość wg PN-EN-1097-3	[%]	80
Porowatość wg PN-EN-1097-3	[%]	66
Nasiąkliwość wg PN-EN-1097-3	[%]	11,00
Odporność na miażdżenie wg PN-EN 13055	[MPa]	1,33

RZECZNIK PATENTOWY

*Maciej Nowicki*  
mgr inż. Maciej Nowicki  
Nr wp. 3476