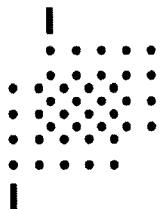


(19)



Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(10) **LT 6689 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **6689** (51) Int. Cl. (2019.01): **C04B 18/00**
C04B 38/00
- (21) Paraiškos numeris: **2019 026**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2019-05-13**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2019-11-25**
- (45) Patent paskelbimo data: **2020-01-10**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Olga KIZINIEVIČ, LT
Violeta VOIŠNIENĖ, LT
Viktor KIZINIEVIČ, LT
- (73) Patent savininkas:
VšĮ Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
—

- (54) Pavadinimas:
Keraminių gaminių su šlako (dugno pelenų) priedu gavimo būdas
- (57) Referatas:

Išradimas priklauso pramoninės ekologijos ir statybinių medžiagų sričiai ir gali būti pritaikytas keraminių mūro gaminių gamybai. Išradime siūlomas būdas gaminti keraminius gaminius su komunalinių atliekų deginimo metu susidaranciu šlako (dugno pelenų), kurio sudėtyje yra apie 50 % SiO_2 bei sunkiųjų metalų, priedu. Keraminių gaminių formavimo masė ruošama iš tokių komponentų: molio ir komunalinių atliekų šlako. Nauja yra tai, kad varijuojant šlako formavimo masėje kiekį ir išdegant atitinkamurežimu, gautos keraminės šukės, kurių tariamasis (bruto) sausasis tankis 1770-1840 kg/m^3 , gniuždymo stipris 35-45 N/mm^2 , vandens įmirkis 12,5-14,5 %, atsparumas šalčiui > 100 ciklų.

LT 6689 B

Išradimas priklauso pramoninės ekologijos sričiai ir statybinių medžiagų pramonei, tiksliau statybinės keramikos sričiai ir gali būti pritaikytas gaminant keraminius gaminius su kogeneracinėse jėgainėse susidarančiu komunalinių deginimo atliekų (KDA) šlako (dugno pelenų) priedu, pakeičiant keraminių gaminių gamyboje naudojama natūralų liesinantį priedą – smėlį.

Šiuo metu Lietuvoje jau pastatyta viena ir planuojama pastatyti dar dvi kogeneracines jėgaines komunalinių atliekų deginimui. Deginant komunalines atliekas daugiausiai susidaro šlako – apie 95-97 %, likusi dalis (nuo 3 % iki 5 %) - lakieji pelenai (*Van Herck et al, Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method, Waste Management 203-210, 2000; Wunsch et al, Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration, Chemosphere 32: 2211-2218, 1996*). Nors Europos atliekų kataloge šlakas priskiriamas nepavojingų atliekų grupei (kodas 19 01 12) (Europos atliekų katalogas (*European Waste Catalogue (EWC), 2015*), tačiau jo sudėtyje yra sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų, kurie gali turėti neigiamą įtaką gamtai bei žmonių sveikatai. Šlako panaudojimas/utilizavimas yra aktuali problema.

Yra žinomi būdai gaminti įvairios paskirties keraminius gaminius panaudojant komunalinių deginimo atliekų šlaką. Patente KR20130096855A aprašomi bandiniai pagaminti iš 20-60 % šlako, 10-40 % vandens valymo dumblo ir 40-60 % molio. Bandinius išdegus, priklausomai nuo paskirties (plytos, blokai, lengvieji užpildai), 1000-1300 °C temperatūroje, nustatyta, kad iš gaminių neišsiplauna sunkieji metalai, taip pat jie pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis.

Patente EP 2511251A1 aprašomi įvairios paskirties keraminiai gaminiai (plytelės, plytos, čerpės) pagaminti panaudojant 25-100 % šlako, išdegant 850-1200 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 2 val. Gaminių iš 100 % šlako, išdegant 1100 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 2 val., tankis 2,4 g/cm³, įmirkis 15 %, stipris lenkiant 25 MPa. Gaminių iš 80 % šlako ir 20 % lauko špatų, išdegant 1100 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 2 val., tankis 2,5 g/cm³, įmirkis 0,5 %, stipris lenkiant 44 MPa.

Žinomi bandymai naudoti įvairių sudėčių komunalinių deginimo atliekų šlako

antrines žaliavas lengvųjų užpildų (keramzito) gamyboje. Patentu WO2016133463A1 autoriai siūlo naudoti 50 % šlako, 30 % stiklo atliekų ir 20 % molio ir tokia sudėti išdegti 1000-1150 °C temperatūroje. Gautų gaminių tankis siekia 0,25-0,9 g/cm³, gniuždymo stipris 0,8-18 MPa. Patentu WO2006074944A1 autoriai nurodo, kad norint gauti iš 100 % šlako lengvuosius užpildus, kurių tankis siektų 1,5-1,8 g/cm³, juos reikia išdegti 1070-1080 °C temperatūroje. Patente SU 1534028A1 nurodyta, kad panaudojus 47,62 % komunalinių atliekų šlako, 25-35 % anglies šlako, 8-10 % molio, 3-5 % galvaninių-cheminių atliekų, 2-3 % anodo gamybos atliekų, gaunamų lengvųjų užpildų, išdegtų 930-940 °C temperatūroje, tankis siekia 150 kg/m³, stipris gniuždant 1,5 MPa, vandens įmirkis 16-17 %.

Išvardintuose patentuose aprašyti įvairių keraminių gaminių, panaudojant komunalinių atliekų šlako priedą, gavimo būdai, kuriuose pagrindinis dėmesys skirtas gaminių fizikinėms-mechaninėms savybėms. Tačiau tokie dirbiniai yra degami gana aukštose temperatūrose, nenagrinėjamas gaminių ilgaamžiškumas, vertinat atsparumo šalčiui aspektu bei kai kuriuose patentuose neįvertinamas toksiškumas aplinkai (sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų išsiplovimas).

Siūlomo išradimo tikslas yra varijuojant KDA šlako, kurio sudėtyje yra apie 50 % SiO₂, taip pat pavojingų sunkiųjų metalų, formavimo masėje, iš lengvai lydaus vietinio molio priedo kiekį, gauti keraminius gaminius, užtikrinant jų eksploatacines savybes tam tikrose ribose (tankis ne mažesnis nei 1700 kg/m³, gniuždymo stipris ne mažesnis nei 30 MPa, vandens įmirkis ne didesnis nei 15 %, atsparumas šalčiui daugiau nei 100 ciklų) ir toksiškumo aplinkai reikalavimus.

Siūlomi keraminiai gaminiai yra nauji savo formavimo mišinio sudėties komponentais, jų kiekiais ir degimo sąlygomis. Formavimo mišiniui buvo naudota (procentais pagal masę): 90-95 % molio ir 5-10 % KAD šlako. Gaminant tokius gaminius degimas buvo vykdomas 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 valandą.

Naudoto molio cheminė sudėtis (%) yra tokia: 51,43 – SiO₂, 20,54 – Al₂O₃, 7,44 – Fe₂O₃, 4,26 – CaO, 3,07 – MgO, 3,3 – K₂O, 0,42 – Na₂O, 9,54 – kaitmenys. Nustatyti molio mineralai yra H - hidrožerutis, Q - kvarcas, K – kaolinitas, Ls – laužo špatas (Pav.1).

Cheminė šlako sudėtis (%) yra tokia: 47,6 – SiO₂, 8,4 – Al₂O₃, 9,7 – Fe₂O₃, 20,8 – CaO, 2,7 – MgO, 2,9 – SO₃, 1,2 – K₂O, 3,0 – Na₂O, 0,4 – Cl, 3,2 – kaitmenys. Sunkiųjų metalų kiekiai šlake pateikti 1 lentelėje. Nustatyti šlako mineralai yra Q - kvarcas, C – kalцитas (Pav. 2).

1 lentelė. Šlake esančių sunkiųjų metalų (eliuato) tyrimo rezultatai

Pavadinimas	Tyrimo rezultatai ir matavimo vnt.
Arsenas	< 0,01mg/kg
Švinas	< 24,63mg/kg
Kadmis	< 0,005mg/kg
Chromas	0,158 mg/kg
Varis	3,65 mg/kg
Nikelis	< 0,1mg/kg
Gyvsidabris	< 0,002 mg/kg
Cinkas	11,89 mg/kg
Baris	1,88 mg/kg
Molibdenas	0,269 mg/kg
Stibis	0,0405mg/kg
Selenas	< 0,03 mg/kg

Pastaba: Sunkiųjų metalų kiekis nustatytas pagal EN ISO 11885-E22

Šlako mikrostruktūroje yra įvairių formų poringų, stambesnių, grublėtų paviršiumi dalelių, kurios susideda iš smulkesnių dalelių (Pav. 3). Šių dalelių pagrindiniai elementai yra Ca (19,03 %), Al (6,65 %), O (57,60 %), Si (9,50 %), Mg (2,20 %), K (1,40 %), Zn (2,71 %), Cl (0,91 %) (3 pav. 1). Taip pat yra (3 pav. 2) nuo 5 µm iki 10 µm pailgos lygiu paviršiumi, pakankamai tankios struktūros dalelės. Kai kur ant jų paviršiaus matome smulkesnių apvalios formos dalelių. Šių dalelių pagrindiniai elementai yra Ca (24,20 %), Al (5,73 %), O (65,41 %), Si (2,63 %), Mg (0,40 %), K (0,28 %), Zn (0,90 %), Cl (0,46 %).

Keraminių gaminių su šlako priedu gavimo būdas:

žaliavų paruošimas (trupinimas, sijojimas per 1,25 mm sieta) → komponentų

maišymas → mišinio drėkinimas iki tinkamos formuoti drėgmės (20-22 %) → pusgaminių formavimas (plastinių formavimo būdu) → džiovinimas ir degimas optimaliu laiko ir temperatūros režimu (džiovinimas 105 ± 5 °C temperatūroje, degimas 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val.)

Keraminiai gaminiai gauti naudojant lengvai lydų hidrožerutinį molį ir komunalinių deginimo atliekų šlako priedą, kuris šiuo metu Lietuvoje praktiškai neutilizuojamas, bei lyginant su analogais neaukšta degimo temperatūra. Optimalūs komponentų, įeinančių į formavimo masių sudėtis, kiekiai bei technologiniai parametrai nustatyti atliekant eksperimentus. Taikant šį gamybos būdą natūralus liesinantis priedas – smėlis, kuris dažniausiai naudojamas keraminių dirbinių gamyboje, gali būti pakeistas šlako priedu, išlaikant aukštas eksploatacines gaminių savybes, tinkamą ilgaamžiškumą, vertinant pagal atsparumą šalčiui bei užtikinant sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų neišsiplovimo iš keraminių šukių galimybes. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai pateikti 2 ir 3 lentelėje.

2 lentelė. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai

Formavimo mišinio sudėtis (%, pagal masę)			Degimo temperatūra, °C	Tariamasis (bruto) sausasis tankis, kg/m ³	Gniuždymo stipris, N/mm ²	Vandens įmirkis, %	Atsparuma s šalčiui, ciklai
Molio kiekis	Liesinančio priedo (smėlio) kiekis	KAD šlako kiekis					
90–95	5–10	0	1000	1920–1950	35–40	9–10,0	> 100
90–95	0	5–10	1000	1770–1840	35–45	12,5–14,5	> 100

Pastaba: Tariamasis (bruto) sausasis tankis nustatytas pagal LST EN 772-13:2003, gniuždymo stipris LST EN 772-1:2011+A1:2015, vandens įmirkis pagal LST EN 772-21:2011, atsparumas šalčiui pagal LST EN 1985:2006

3 lentelė. Keraminių gaminių su KAD šlako priedu toksiškumo aplinkai įvertinimas (sunkiųjų metalų, chloridų, sulfatų išplovimo tyrimai)

Nustatytos iš keraminių gaminių išplaunamu sunkiųjų metalų, chloridų bei sulfatų vertės	Keraminiai gaminiai		Ribinės vertės pagal 2003/33/EC
	Molis 90 % + smėlis 10%	Molis 90 % + šlako 10 %	Inertinių atliekų
pH	6,93	7,86	-
Sel, $\mu\text{S}/\text{cm}$	120	233	-
Cu, mg/kg	0,01	1,2	2,0
Cd, mg/kg	0,003	0,012	0,04
Cr, mg/kg	0,011	0,12	0,5
Pb, mg/kg	0,009	0,086	0,5
Zn, mg/kg	0.42	0.79	4,0
Ni, mg/kg	0.08	0.18	0,4
Chloridai, mg/kg	170	340	800
Sulfatai, mg/kg	450	762	1000

Pastaba: Sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimai atlikti pagal LST EN 12457-2:2003 bandymo metodiką

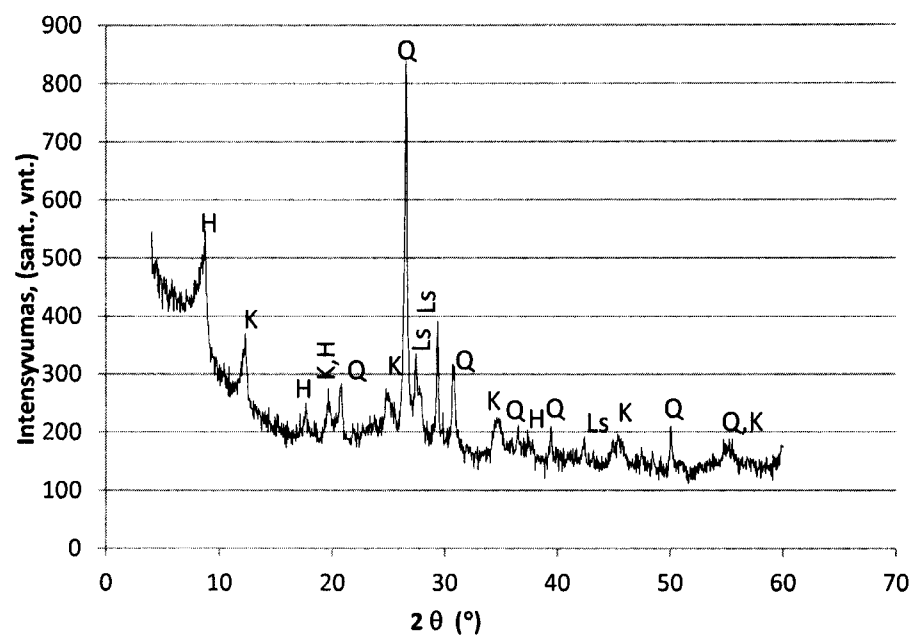
Techninis–ekonominis tokių keraminių dirbinių gamybos būdo pagrindimas sekantis – efektyviai panaudojama/utilizuojama kogeneracinėse jėgainėse susidaranti komunalinių deginimo atliekų šlako, savo sudėtyje turintį apie 50 % SiO_2 atlieka. Varijuojant komunalinių deginimo atliekų šlako priedo kiekį ir parenkant optimalų laiko ir temperatūros režimą, gaunami pagerintų eksploatacinių savybių keraminiai gaminiai. Gauti keraminiai gaminiai galėtų būti panaudojami gyvenamųjų, pramoninių pastatų statybai, įvairių architektūrinių paminklų restauracijai, nes sunkieji metalai, chloridai bei sulfatai, esantys šlako sudėtyje saugiai surišti keraminėje šukėje į termodinamiškai stabilius junginius, o jų išsiplovimo vertės neviršija inertinių atliekų išsiplovimo ribinių verčių pagal 2003/33/EC dokumento reikalavimus.

Išradimo apibrėžtis

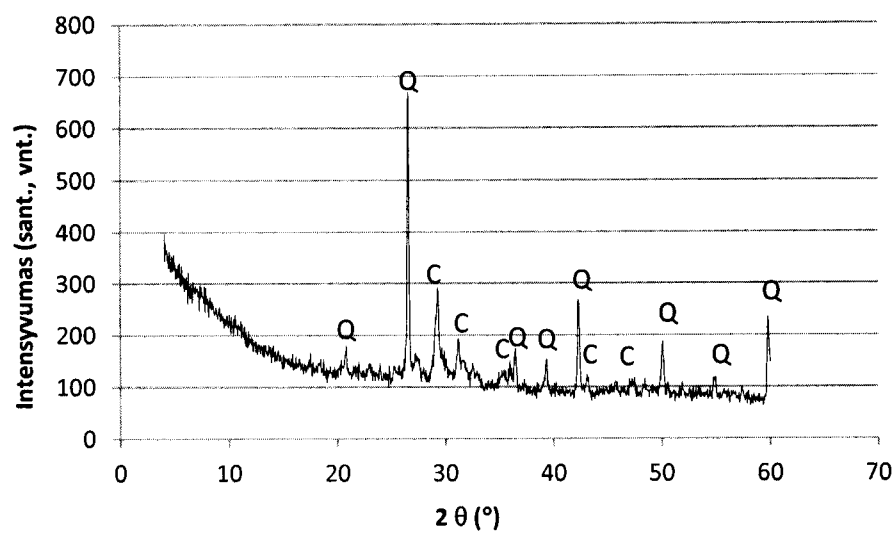
1. Keraminiai gaminiai, į kurių sudėtį įeina molis ir smėlis, b e s i s k i r i a n t y s tuo, kad smėlis pakeičiamas komunalinių deginimo atliekų šlako priedu, esant tokiame komponentų formavimo masėse santykiui, masės %:

molis	90-95,
šlakas	5-10.

2. Keraminių gaminių gavimo būdas apima molio ir šlako priedo trupinimą, sijojimą per 1,25 mm sieta, formavimo mišinio drėkinimą iki 20-22 % drėgmės, pusgaminių formavimą plastiniu formavimo būdu, pusgaminių džiovinimą 105 ± 5 °C temperatūroje ir degimą 1000 °C temperatūroje, išlaikant aukščiausioje degimo temperatūroje 1 val.



Pav. 1



Pav. 2



Pav. 3