

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **220265**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394385**

(22) Data zgłoszenia: **29.03.2011**

(51) Int.Cl.

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

(54) **Zastosowanie dodatku mineralnego do matryc betonów z proszkiem reaktywnym RPC**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
08.10.2012 BUP 21/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2015 WUP 09/15

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ARTUR ŁAGOSZ, Kraków, PL
JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL
JAN DEJA, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 220265 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie dodatku mineralnego do betonów RPC, zastępującego pył krzemionkowy w matrycy betonów z proszkiem reaktywnym RPC.

Betony z proszkiem reaktywnym RPC (ang. Reactive Powder Concrete), w odróżnieniu od zwykłych betonów spełniających normę PN-EN 206-1:2003, nie zawierają kruszywa grubego, lecz mikrokruszywo w postaci drobnego piasku o maksymalnej wielkości ziarna poniżej 600 μm , a ponadto charakteryzują się wysoką zawartością cementu – około 1000 kg/m^3 i pyłu krzemionkowego – w zakresie 200 – 300 kg/m^3 . Pył krzemionkowy w betonach RPC i innych kompozytach tego typu pełni rolę aktywnego proszku, zmniejszającego jamistość przygotowanej matrycy i wprowadzany jest w ilości do 25% masy cementu. Pył krzemionkowy wchodzi w reakcje chemiczne z produktem hydrolizy i hydratacji krzemianów wapniowych – wodorotlenkiem wapnia, z wytworzeniem produktów w postaci uwodnionych krzemianów wapniowych o charakterystycznie niskim wskaźniku CaO/SiO_2 . Efekt ten skutkuje uzyskaniem przez matrycę betonu RPC wysokiej wytrzymałości na zginanie i ściskanie, odporności na oddziaływanie czynników atmosferycznych oraz innych czynników korozyjnych w stosunku do betonu zwykłego, dzięki czemu produkt taki znajduje zastosowanie przemysłowe jako materiał specjalny.

Z polskiego zgłoszenia P-380829 znany jest wysokowytrzymałościowy kompozyt cementowy, który składa się z: cementu CEM I w ilości 10 – 45% masy oraz mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego w ilości 5 – 50% masy lub zamiennie cementu CEM II B-S w ilości 30 – 50% masy, pyłu krzemionkowego w ilości do 10% masy, wypełniacza mineralnego o uziarnieniu od 0 do 2 mm, korzystnie w postaci piasku kwarcowego w ilości 35 – 50% masy, mielonego piasku kwarcowego (70% frakcji ziarnowej od 0 do 0,25 mm) w ilości 5 – 10%, klinkieru portlandzkiego o ziarnach wielkości 0,5 – 2,0 mm uzyskanego przez rozdrobnienie lub zamiennie granulowanego żużla wielkopieczowego o podobnym uziarnieniu w ilości 5 – 10%. Dodatkowo kompozyt cementowy może zawierać włókna węglowe i/lub bazaltowe i/lub organiczne i/lub stalowe w ilości do 5% objętości stwardniałego betonu. Materiał ten charakteryzuje się zawartością pyłu krzemionkowego, jako proszku reaktywnego oraz obecnością w składzie spoiwa granulowanego żużla wielkopieczowego. Kompozyt ten wykazuje wysoką odporność na działanie czynników korozyjnych oraz charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie powyżej 120 MPa po 28 dniach.

Stosowanie dodatków mineralnych w technologii cementu jest praktykowane od dawna i na bieżąco rozszerzane o nowe rodzaje materiałów. Zwłaszcza cenne właściwości wykazują popioły lotne, które ponadto stanowią uciążliwy odpad produkcyjny zakładów energetycznych i korzystne byłoby ich zagospodarowanie. Badania ich przydatności do określonych zastosowań ma odzwierciedlenie w wielu publikacjach naukowych i zgłoszeniach patentowych.

Z polskiego wynalazku P-376977 znany jest sposób poprawy własności wytrzymałościowych cementu mający zastosowanie w technologii produkcji cementu, który polega na osiągnięciu poprawy własności wytrzymałościowych cementów poprzez zastosowanie dodatków popiołów fluidalnych w ilości 3÷15% i lub dodatków odpadów ze złoża fluidalnego w ilości 3÷15%. Przez zastosowanie rozwiązania można uzyskać porównywalne, a nawet lepsze rezultaty niż w przypadku stosowania drogich dodatków takich jak pył krzemionkowy czy też sztucznie wytwarzany metakaolinit.

Ze zgłoszenia P-378043 znany jest sposób poprawy właściwości betonów i zapraw, polegający na tym, że wprowadza się popioły lotne ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego zawierające ponad 60% frakcji o uziarnieniu poniżej 30 μm w ilości 1 do 40% wagowych.

Z artykułu Zbigniewa Giergicznego i Tomasza Pużaka pt. „Wpływ rodzaju popiołu lotnego na właściwości mieszanki betonowej”, IX SYMPOZJUM NAUKOWO-TECHNICZNE REOLOGIA W TECHNOLOGII BETONU, Gliwice 2007 znane jest zastosowanie dodatku popiołów lotnych z palenisk fluidalnych będących mieszaniną produktów równoczesnego spalania węgla (kamiennego i brunatnego) i procesu odsiarczania spalin do materiałów budowlanych, zwłaszcza cementu i betonów. Autorzy artykułu przeprowadzili badania, w którym część cementu w mieszance betonowej zastąpili dodatkiem w postaci popiołów lotnych z palenisk fluidalnych zawierających masowo: 1,6% wolne CaO , 14,2% CaO , 38% SiO_2 , 29,8% Al_2O_3 , 4,6% Fe_2O_3 , 1,8 MgO , 3,9% SO_3 , 2,26% niespalonego węgla.

Jak się okazało, ten dodatek prowadził do niekorzystnych zmian w mieszance betonowej i skutkowało obniżeniem trwałości materiału.

Celem wynalazku jest opracowanie dodatku, który zastosowany do matryc betonów z proszkiem reaktywnym RPC w miejsce pyłu krzemionkowego, nie pogorszy właściwości wysokowytrzymałościowych tych kompozytów.

Istotę wynalazku stanowi zastosowanie dodatku mineralnego do matryc betonów z proszkiem reaktywnym RPC w postaci fluidalnego popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach cyrkulacyjnych z równoczesnym odsiarczaniem i zawierającego wagowo: 8–25% CaO, 30–45% SiO₂, 15–25% Al₂O₃, 5–10% tlenków żelaza, powyżej 60% sumy składników SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, 3–9% SO₃, 0–4% niespalonego węgla, który wprowadzany jest do matrycy betonu RPC lub kompozytu wysokowytrzymałościowego w miejsce pyłu krzemionkowego, w ilości do 75% jego masy.

Fluidalne popioły lotne ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach cyrkulacyjnych z równoczesnym odsiarczaniem stanowiły dotąd produkt odpadowy i nie były wykorzystywane jako dodatek do betonów z proszkiem reaktywnym RPC. W wyniku użycia ich jako dodatku w miejsce pyłu krzemionkowego, uzyskano znacznie tańszy materiał budowlany o zbliżonych parametrach wytrzymałościowych.

Jak wiadomo z praktyki przemysłowej, betony z proszkiem reaktywnym RPC charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem W/C (woda/cement). Dzięki temu materiał jest bardziej zwarty, odporny oraz opóźnia przenikanie np. wilgoci, tlenu, dwutlenku węgla, a zatem znacznie zwiększa okres użytkowania konstrukcji betonowej. Dodatek według wynalazku może zastąpić w składzie matrycy spoiwowej betonu z proszkiem reaktywnym RPC do 75% masy pyłu krzemionkowego. Stwardniała matryca uzyskuje porównywalne cechy fizyczne jak w przypadku zastosowania pyłu krzemionkowego, przy zachowaniu tego samego wskaźnika W/C, nawet przy zachowaniu niezmienionej ilości środka redukującego ilość wody zarobowej – odpowiednio dobranego superplastyfikatora. Ma to miejsce dzięki wysokiej aktywności chemicznej popiołu fluidalnego w środowisku hydratyzującego cementu, w tym o charakterze pucolanowym – jako efekt wysokiej zawartości substancji bezpostaciowej, chemicznie zbliżonej do zdehydratyzowanych minerałów ilastych.

Skuteczność zastąpienia w matrycy betonu z proszkiem reaktywnym RPC nawet znacznej części pyłu krzemionkowego popiołem fluidalnym, z możliwością uzyskiwania wczesnych 24-ro godzinnych wytrzymałości na ściskanie na poziomie 80 MPa, a także większych, przedstawiono na poniższych przykładach.

Przykład I

W składzie matrycy betonu z proszkiem reaktywnym RPC o charakterystycznych, najbardziej klasycznych proporcjach składników, ogólnie dostępnych w literaturze przedmiotu, popiołem lotnym fluidalnym ze spalania węgla kamiennego pochodzącym z Elektrociepłowni Katowice i zawierającym wagowo: 43,23% SiO₂, 5,85% Fe₂O₃, 23,37% Al₂O₃, 0,91% TiO₂, 10,47% CaO, 2,30% MgO, 6,98% SO₃, 1,84% Na₂O, 1,60% K₂O, 3,45% niespalonego węgla, przy czym suma składników SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ stanowi 72,45%, zastąpiono odpowiednio 25, 50 i 75% pyłu krzemionkowego, wprowadzając do składu mieszanki równoważną masę popiołu. Składniki spoiwa wstępnie zhomogenizowano w młynku laboratoryjnym, a następnie mieszano wspólnie z droбноziarnistym piaskiem, wodą i domieszką upłynniającą (dla wszystkich wariantów mieszanek stały udział domieszki) w sposób zalecany dla tego typu mas, mający na celu zapewnić uzyskanie wysokiej jednorodności masy i tym samym uzyskanie możliwie niskiego wskaźnika W/C dla założonej konsystencji. Przed wypełnieniem form o wymiarach 40x40x160 mm mieszanki odpowietrzono, a próbki przygotowano z wykorzystaniem zagęszczania masy metodą mechaniczną – na stole wibracyjnym. Po 8 godzinach, wstępnie stwardniały materiał umieszczano w wodzie i przechowywano do czasu wykonania zaplanowanych badań.

Wykonano badania wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy zginaniu po 1 i 28 dniach twardnienia zgodnie z metodyką podaną w normie PN-EN 196–1:2006, mrozoodporności – 200 cykli zamrażania i odmrażania według metodyki wskazanej w normie PN-B-06250:1988, odporności na zamrażanie i odmrażanie w obecności soli odladzającej wg procedury przedstawionej w PKN-CEN/TS 12390–9:2007. Przeprowadzono także szereg badań o charakterze porównawczym w środowiskach chemicznie agresywnych. Dodatkowo, w przypadku wybranych próbek wykonano ocenę zawartości Ca(OH)₂ po 28 dniach twardnienia i stwardniałe materiały poddano ocenie porowatości metodą porozymetrii rtęciowej, po uprzednim wysuszeniu próbek do stałej masy w temperaturze 105°C.

Skład betonów RPC: wyjściowego zawierającego w formie proszku reaktywnego pyłu krzemionkowy – M20 i zawierającego popiół fluidalny w trzech różnych udziałach, przedstawiono w poniższej tabeli. W jej drugiej części zaprezentowano wyniki badań potwierdzających uzyskanie materiału o porównywalnych parametrach użytkowych jak wyjściowej matrycy betonu RPC.

Składnik matrycy betonu RPC/oceniane właściwości świeżego i stwardniałego materiału	Skład betonu RPC – dowolna jednostka masy/wyniki badań cech betonów			
	M20–RPC referencyjny	K5	K10	K15
Cement	1000	1000	1000	1000
Pył krzemionkowy	250	187,5	125	62,5
Popiół fluidalny z węgla kamiennego	0	62,5	125	187,5
Piasek	1100	1100	1100	1100
Superplastyfikator	20	20	20	20
Domieszka odpowietrzająca	2	2	2	2
Woda	238	238	238	257
Właściwości:				
Konsystencja–rozpliw	185	210	215	215
Gęstość świeżej masy	2365	2365	2350	2335
Wytrzymałość na ściskanie po 24h, MPa	81	88	93	86
Wytrzymałość na ściskanie po 28d, MPa	139	139	134	126
Wytrzymałość na zginanie po 24h, MPa	15	13	15	15
Wytrzymałość na zginanie po 28d, MPa	29	30	31	23
Nasiąkliwość, %	2,2	–	3,3	–
Mrozoodporność po 200 cyklach zamrażania	Brak ubytków masy oraz spadek wytrzymałości poniżej 20%	–	Brak ubytków masy oraz spadek wytrzymałości poniżej 20%	–
Odporność na środki odladzają- ce, ubytek masy, kg/m ²	0	–	0	–
Porowatość – metoda porozy- metrii rtęciowej, mm ³ /g	9	–	13	–
Zawartość Ca(OH) ₂ po 28d twardnienia, %	0	–	0	–
Odporność na oddziaływanie środowiska siarczanowego wg procedury PN-B-190707 (środowisko korozyjne – roztwór MgSO ₄), zmiana długości po 52 tygodniach, mm/m	+ 0,21 (< 5,00 – wykazuje odporność)	–	+ 0,05 (< 5,00 – wykazuje odporność)	–
Odporność na oddziaływanie środowiska chlorkowego po 1 roku, w oparciu o próbki o wymiarach 25x25x100 mm	Spadek wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzyma- łości na ściskanie poniżej 20%	–	Spadek wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzyma- łości na ściska- nie poniżej 20%	–

Przykład II

W składzie matrycy betonu z proszkiem reaktywnym RPC jak w przykładzie I, popiołem lotnym fluidalnym ze spalania węgla brunatnego pochodzącym z Elektrociepłowni Turów i zawierającym wagowo: 33,33% SiO_2 , 5,70% Fe_2O_3 , 24,90% Al_2O_3 , 2,65% TiO_2 , 21,50% CaO , 2,32% MgO , 4,00% SO_3 , 1,83% Na_2O , 0,70% K_2O , 3,07% niespalonego węgla, przy czym suma składników $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ stanowi 63,88%, zastąpiono odpowiednio 25 i 50% pyłu krzemionkowego, wprowadzając do składu mieszanki równoważną masę popiołu. Materiał do badań porównawczych przygotowano analogicznie jak w przykładzie I. Uzyskane materiały poddano także badaniom w porównywalnym, jak w przykładzie I zakresie.

Skład betonów RPC: wyjściowego zawierającego w formie proszku reaktywnego pył krzemionkowy – M20 i zawierającego popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego przedstawiono w poniższej tabeli. W jej drugiej części zaprezentowano wyniki badań potwierdzających uzyskanie materiału o porównywalnych parametrach użytkowych jak wyjściowej matrycy betonu RPC.

Składnik matrycy betonu RPC/oceniane właściwości świeżego i stwardniałego materiału	Skład betonu RPC – dowolna jednostka masy/wyniki badań cech betonów		
	M20 – RPC referencyjny	T5	T10
Cement	1000	1000	1000
Pył krzemionkowy	250	187,5	125
Popiół fluidalny z węgla brunatnego	0	62,5	125
Piasek	1100	1100	1100
Superplastyfikator	20	20	20
Domieszka odpowietrzająca	2	2	2
Woda	238	238	238
Właściwości:			
Konsystencja – rozpliw	185	160	170
Gęstość świeżej masy	2365	2350	2335
Wytrzymałość na ściskanie po 24h, MPa	81	91	90
Wytrzymałość na ściskanie po 28d, MPa	139	132	137
Wytrzymałość na zginanie po 24h, MPa	15	12	14
Wytrzymałość na zginanie po 28d, MPa	29	33	32
Odporność na środki odladzające, ubytek masy, kg/m^2	0	–	0
Porowatość – metoda porozymetrii rtęciowej, mm^3/g	9	–	8
Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ po 28d twardnienia, %	0	–	0,6
Odporność na oddziaływanie środowiska siarczanowego wg procedury PN-B-190707 (środowisko korozyjne – roztwór MgSO_4), zmiana długości po 52 tygodniach, mm/m	+ 0,21 (< 5,00 – wykazuje odporność)	–	+ 0,05 (< 5,00 – wykazuje odporność)
Odporność na oddziaływanie środowiska chlorkowego po 1 roku, w oparciu o próbki o wymiarach 25x25x100 mm	Spadek wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałości na ściskanie poniżej 20%	–	Spadek wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałości na ściskanie poniżej 20%

Zastrzeżenie patentowe

Zastosowanie dodatku mineralnego do matryc betonów z proszkiem reaktywnym RPC w postaci fluidalnego popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach cyrkulacyjnych z równoczesnym odsiarczaniem, zawierającego wagowo 8–25% CaO, 30–45% SiO₂, 15–25% Al₂O₃, 5–10% tlenków żelaza, powyżej 60% sumy składników SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, 3–9% SO₃, 0–4% niespalonego węgla, który wprowadzany jest do betonu RPC w miejsce pyłu krzemionkowego, w ilości do 75% jego masy.