

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **205476**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388601**

(22) Data zgłoszenia: **25.04.2005**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
374628

(51) Int.Cl.
C04B 22/00 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania wysokowytrzymałościowego glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.10.2006 BUP 22/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2010 WUP 04/10

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, KRAKÓW, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ STOK, KRAKÓW, PL
ZOFIA KONIK, KRAKÓW, PL
JAN MAŁOLEPSZY, KRAKÓW, PL
WOJCIECH ROSZCZYŃSKI, KRAKÓW, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 205476 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokowytrzymałościowego glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu, który znajdują zastosowanie do wytwarzania cementów o własnościach wysokowytrzymałościowych, a także specjalnych spoiw wiążących o w/w właściwościach.

Znany sposób otrzymywania dodatków szybkotwardniejącego, wysokowytrzymałościowego i ekspansywnego polega na wymieszaniu w odpowiedniej proporcji spieku zawierającego związek Kleina lub faz glinianowych z gipsem i/lub anhydrytem oraz wodorotlenkiem i/lub tlenkiem wapniowym.

Z polskiego opisu patentowego 187378 znany jest sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej, znajdującej zastosowanie jako dodatek do cementów ekspansywnych i bezskurczowych, polegający na tym, że mieszaninę złożoną z gipsu i/lub anhydrytu oraz surowca wapiennego lub z surowca odpadowego, korzystnie z oczyszczania gazów, ewentualnie uzupełnionego gipsem i/lub anhydrytem oraz surowca wapiennego w takiej proporcji, aby stosunek wagowy CaSO_4/CaO w przeliczeniu na stan wyprażony wynosił od 1,8 do 5,0, wypala się w temperaturze nie niższej niż 1100°C , po czym otrzymany spiek chłodzi się nie wolniej niż 25°C na minutę. Taki sposób chłodzenia pozwala na zachowanie zdefektowanej, drobnokrystalicznej struktury kryształów CaO i CaSO_4 , które tworzą również poliminerálne ziarna zbudowane z CaO i CaSO_4 , dzięki czemu spiek charakteryzuje się wysoką reaktywnością z glinianem wapniowym i wodą w procesie hydratacji. Następnie spiek, powstały w trakcie wypalania, miele się i miesza z materiałami zawierającymi związki takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany wapniowe i/lub z siarczanem glinowym w takiej proporcji, aby stosunek wagowy tych związków do sumy CaSO_4 i CaO w mieszance ekspansywnej wynosił 0,15 - 0,50.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że wysuszone i zmielone komponenty takie jak boksyt i/lub wodorotlenek glinu lub odpady z przemysłu aluminiowego, gips naturalny lub reagips, surowiec wapienny pochodzenia naturalnego lub odpadowy wypala się w temperaturze $1000 - 1190^\circ\text{C}$, następnie chłodzi i miele do uziarnienia 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/ cm^2 , przy czym komponenty zestawia się w takich proporcjach, wyrażonych w % wagowych, aby w dodatku wysokowytrzymałościowym ilość fazy $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) wynosiła od 6,4 do 20,6%, a ilość fazy CaSO_4 wynosiła 75,4 - 90,7%, a ilość fazy CaO wynosiła 2,9 do 15,0%.

Wypalony dodatek stanowi matrycę $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ z wbudowanym tlenkiem wapniowym lub tlenkiem wapniowym i siarczanem wapniowym oraz matrycę anhydrytowe z wbudowanym tlenkiem wapniowym i dzięki temu w procesie hydratacji powstaje ettryngit o różnych własnościach i różnej morfologii, pozwala to na uzyskanie cementów i specjalnych spoiw wiążących o własnościach, wysokowytrzymałościowych.

Zakresy proporcji, w procentach wagowych dla wysokowytrzymałościowego dodatku glino-siarczanowo-wapniowego przedstawiono na trójskładnikowym diagramie

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-CaSO}_4\text{-CaO}$ (rys).

P r z y k ł a d

W celu otrzymania dodatku wysokowytrzymałościowego zmieszano wysuszone i zmielone składniki

boksyt o zawartości 71% Al_2O_3 w ilości 5,5% wagowych

reagips o zawartości 43,3% SO_3 w ilości 79,7% „

kamień wapienny o zawartości 55% CaO „ 14,8% „

Po ich zmieszaniu i homogenizacji wypalono je w temperaturze 1180°C w czasie 1 godziny, a następnie schłodzono i zmielono do uziarnienia 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/ cm^2 .

Uzyskany dodatek wysokowytrzymałościowy jak wykazały badania zawiera 92,7% sumy podstawowych składników mineralnych tj. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, CaSO_4 i CaO . Ilości tych składników w przeliczeniu na 100% są następujące: $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ - 10,0%, CaSO_4 - 82,8% i CaO - 7,2%.

Badania wykazały, że w procesie hydratacji dodatku wysokowytrzymałościowego ettryngit tworzy się w późniejszym okresie hydratacji i ma strukturą włóknistą. Dodatek charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie po siedmiu dniach wynoszącą 64 MPA.

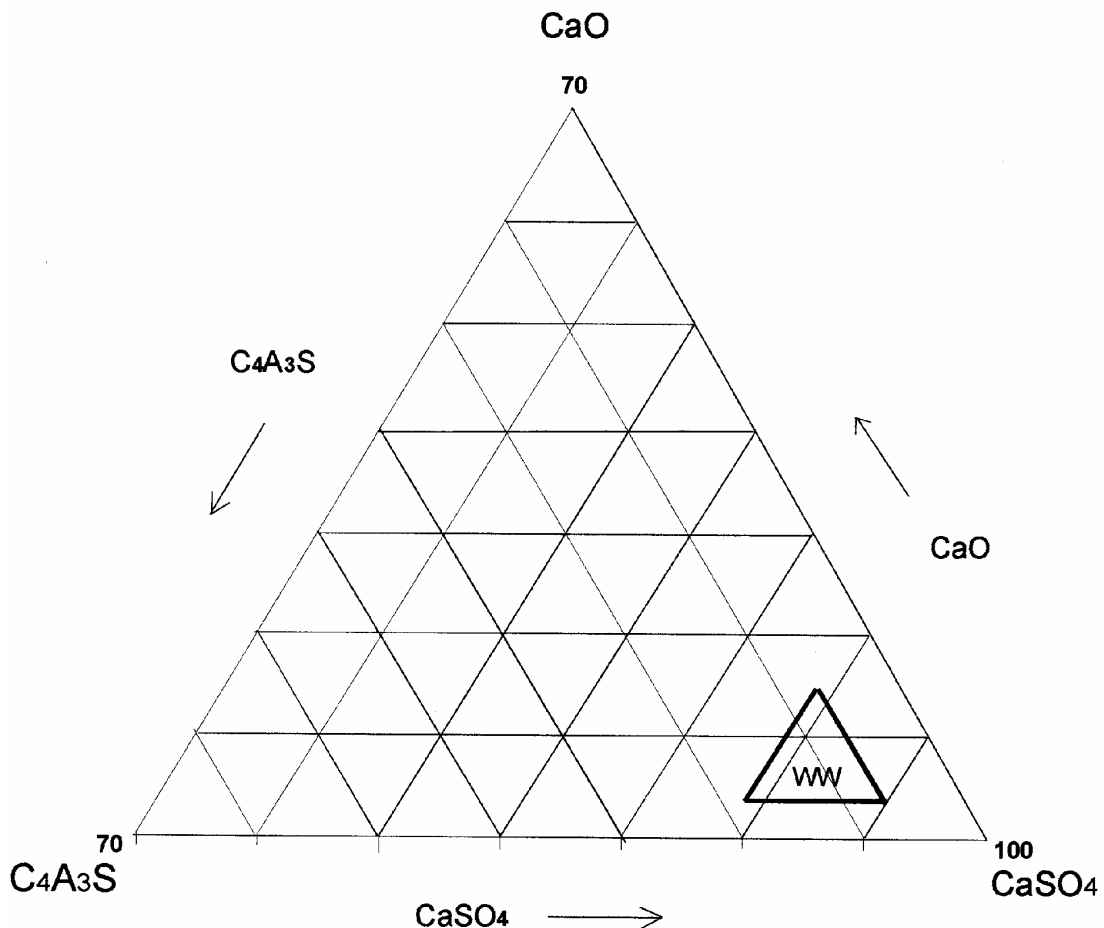
Otrzymany dodatek poddano testowemu procesowi hydratacji, a następnie wykonano badania dyfraktometryczne hydratyzowanych zaczynów oraz badania metodą elektronowej mikroskopii skaningowej SEMEDS. Na rentgenogramach zaczynów obserwuje się maksima dyfrakcyjne odpowiadające

jące fazy ettryngitu ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$), które charakteryzują się różną intensywnością. Ponadto obserwuje się maksima dyfrakcyjne odpowiadające fazie gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$) i związku Kleina ($3\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wysokowytrzymałościowego glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu zawierającego związki takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany wapniowe i/lub siarczan glinowy oraz tlenek lub wodorotlenek wapnia, gips lub anhydryt, otrzymany drogą wypalania, **znamienny tym**, że wysuszone i zmielone komponenty takie jak boksyt i/lub wodorotlenek glinu lub odpady z przemysłu aluminiowego, gips naturalny lub reagips, surowiec wapienny pochodzenia naturalnego lub odpadowy wypala się w temperaturze $1000 - 1190^\circ\text{C}$, następnie chłodzi i miele do uziarnienia 10% pozostałości na sicie $4900 \text{ oczek}/\text{cm}^2$, po czym komponenty zestawia się w takich proporcjach, wyrażonych w % wagowych, aby ilość fazy $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ($3\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) wynosiła od 6,4 do 20,6%, ilość fazy CaSO_4 wynosiła 75,4 - 90,7%, a ilość fazy CaO wynosiła 2,9 do 15,0%

Rysunek



Rys. Trójskładnikowy diagram $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ - CaSO_4 - CaO z naniesionym obszarem składu dodatków wysokowytrzymałościowych (WW)

