

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219001**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **397291**

(22) Data zgłoszenia: **08.12.2011**

(51) Int.Cl.
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)

(54)

Spoiwo mieszane o regulowanych zmianach liniowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.06.2013 BUP 12/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

27.02.2015 WUP 02/15

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL
LESŁAW TACZUK, Kraków, PL
JERZY DYCZEK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Józef Gubała

PL 219001 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest spoiwo mieszane o regulowanych zmianach liniowych, przeciwdziałające skurczowi, do stosowania w dziedzinach, gdzie typowy skurcz obserwowany w przypadku cementu portlandzkiego jest mniej wskazany.

Większość znanych spoiw bazujących na cemencie portlandzkim i materiałach pucolanowych, takich jak żuźle lub popioły lotne, wykazuje z biegiem czasu skurcz. Zjawisko to związane jest z procesem krystalizacji żelowych produktów hydratacji ich rekrystalizacji, oraz ubytkiem zaadsorbowanej wody. Jest to fakt niekorzystny, prowadzący do powstawania niedopuszczalnych naprężeń, dających w konsekwencji spękania odpowiedzialne za utratę odporności na czynniki zewnętrzne oraz zmniejszenie wytrzymałości.

Znane metody przeciwdziałania skurczowi oparte są głównie na wprowadzeniu czynnika, umożliwiającego krystalizację fazy etryngitowej. Wyodrębnić tu można trzy typy spoiw:

S - z istotną zawartością fazy C_3A (glinian trójwapniowy)

M - w których występują fazy charakterystyczne dla cementów glinowych

K - na bazie C_4A_3S , który wraz z wapniem i siarczanami określany jest mianem kompleksu Kleina.

Z opisu patentowego US 903019 znane jest spoiwo zawierające dodatek 2-20% glinianu wapniowego oraz 1-3% siarczanu wapniowego do cementu portlandzkiego lub jego mieszanek z innymi typowymi cementami. Dodatek ten ma wpływ na skurcz i przebieg twardnienia w początkowych okresach hydratacji. Z kolei z opisu patentowego US 3775143 znana jest kompozycja cementu mieszane go zawierająca 58-62% cementu portlandzkiego oraz 12,5-14% siarczanu wapniowego, 2-4% tlenu wapniowego, 20-27,5% materiału zawierającego gliniany lub uwodnione gliniany wapniowe, uzyskane w wyniku hydratacji cementu glinowego i wygrzewaniu ich w temperaturze 20-150°C

Spoiwo mieszane znane ze zgłoszenia patentowego US 4350533 z udziałem cementu portlandzkiego i glinowego, którego skład jest tak dobrany, aby w początkowym okresie hydratacji udział powstającego etryngitu wynosił 40-60% masy zaczynu. Skład spoiwa jest następujący: 18-65% cementu glinowego, 16-35% siarczanu wapniowego, 0-65% cementu portlandzkiego oraz 0-8,5% wapna, z czego część wydzielana jest podczas hydratacji.

Natomiast z opisu patentowego PL 205477 znany jest sposób wytwarzania ekspansywnego dodatku do cementu portlandzkiego, który polega na zapewnieniu korzystnego udziału faz niezbędnych do powstania etryngitu w odpowiednim okresie hydratacji, oraz odpowiedniego przygotowania komponentu anhydrytowo-wapniowego. Dodatek do cementu, otrzymuje się przez zmieszanie mielonego klinkieru glinowego, zawierającego gliniany wapniowe (CA) i ($C_{12}A_7$) z komponentem anhydrytowo-wapniowym ($CaSO_4 \cdot CaO$) o różnej proporcji $CaSO_4$ do CaO, powstałym przez wypalenie w temperaturze 900 do 1180°C mieszaniny gipsu oraz surowca wapiennego w stosunku wymaganym dla ekspansywnego dodatku następnie schłodzenie nie szybciej niż 20°/min i mielenie.

W w/w rozwiązaniach specyficzne własności spoiw uzyskuje się na drodze współdziałania faz glinianowych z fazami typowymi dla cementu portlandzkiego.

Z polskiego opisu patentowego 199020 znane jest spoiwo mieszane przeznaczone do produkcji drobnowymiarowych ściennych elementów prefabrykowanych o podwyższonej wodoodporności, które składa się z gipsu półwodnego lub anhydrytu w ilości 20-50% masowych, mielonego, granulowanego żuźla wielkopieczowego w ilości 20-50% masowych, wapna hydratyzowanego w ilości 5-15% masowych i metakaolinitu w ilości 5-30% masowych.

Z innego polskiego opisu patentowego nr 200227 znane jest spoiwo, które składa się anhydrytu w ilości 20-50% masowych, mielonego, granulowanego żuźla wielkopieczowego w ilości 10-30% masowych, cementu w ilości 10-20% masowych oraz metakaolinitu w ilości 5-20% masowych.

Ze zgłoszenia P-357459 znany jest sposób wytwarzania spoiw mieszanych na bazie popiołów lotnych, który charakteryzuje się tym, że zaktywowany mechanicznie popiół lotny konwencjonalny zwany Megapar A w ilości 65-80% wagowych miesza się z cementem portlandzkim w ilości 10-25% wagowych oraz wapnem palonym lub hydratyzowanym w ilości 3-12% wagowych i powstałą mieszanekę poddaje się mieleniu w młynie wibracyjnym aż do całkowitego zhomogenizowania.

Celem wynalazku jest opracowanie spoiwa mieszane go, przeciwdziałającego niekorzystnemu skurczowi.

Istotę wynalazku stanowi spoiwo mieszane o regulowanych zmianach liniowych składające się z 1-95% masowych cementu portlandzkiego, 0,5-10% masowych cementu glinowego oraz, 1-95% masowych popiołu lotnego ze spalania węgla w kotłach fluidalnych, korzystnie zdominowanego

aktywną fazą metakaolinitową i zawierającego poniżej 8% masowych wolnego tlenu wapniowego oraz do 10% siarczanu wapniowego.

Spoivo o skompensowanym skurczu, zawierające popiół lotny ze spalania fluidalnego oraz dodatek cementu glinowego nie było znane. W opracowanym spoiwie wg wynalazku, wykorzystano aktywne fazy glinianowe zawarte w cemencie glinowym i portlandzkim oraz składniki obecne w popiołach z fluidalnego spalania węgla kamiennego lub brunatnego, w technologii oczyszczania gazów za pomocą mączki wapiennej. Metakaolinit, powstający w wyniku rozkładu termicznego minerałów ilastych podczas spalania węgla, stanowi cenny składnik wykazujący w środowisku wapiennym własności pucolanowe stanowiąc równocześnie moderator warunków panujących w przestrzeni reakcyjnej. Natomiast inne fazy związane z procesem odsiarczania spalin jak anhydryt II oraz aktywne wapno są składnikami, które biorą udział w krystalizacji etryngitu.

Tak skomponowany skład spoiwa, uwzględniający różne proporcje składników (zwłaszcza popiołu o limitowanych zawartościach wolnego wapna i siarczanów względem cementu glinowego) dostarczających do układu reakcyjnego glin, siarczan oraz wapń zapewniają wytrącanie się etryngitu $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ we wczesnym okresie twardnienia, kiedy wzmacnia i uszczelnia strukturę materiału. Dzięki temu uzyskuje się spoiwo o zredukowanej, skompensowanej lub dodatkowo zmianie wymiarów liniowych.

Przykład 1

Skład spoiwa wyrażony w % masowych jest następujący

popiół z fluidalnego spalania węgla	94%
cement glinowy Górkal 40	5%
cement portlandzki CEM I 42,5R	1%

Spoivo charakteryzuje się następującymi właściwościami

czas wiązania (min)	
początek	koniec
55	175

wytrzymałość (zginanie/ściskanie) MPa		
1 dzień	7 dni	28 dni
1,2/3,0	2,3/7,8	2,6/7,5

ekspansja (mm/m)			
1 dzień	2 dni	7 dni	14 dni
3,8	3,74	3,72	3,6

Przykład 2

Skład spoiwa wyrażony w % masowych jest następujący

popiół z fluidalnego spalania węgla	47,5%
cement glinowy Górkal 40	5%
cement portlandzki CEM I 42,5R	47,5%

Spoivo charakteryzuje się następującymi właściwościami:

czas wiązania (min)	
początek	koniec
215	270

wytrzymałość (zginanie/ściskanie) MPa		
1 dzień	7 dni	28 dni
4,2/12,7	5,5/22,6	11,3/34,1

ekspansja (mm/m)			
1 dzień	2 dni	7 dni	14 dni
0,15	0,13	0,12	0,9

Przykład 3

Skład spoiwa wyrażony w % masowych jest następujący

popiół z fluidalnego spalania węgla	1%
cement glinowy Górkal 40	5%
cement portlandzki CEM I 42,5R	94%

Spoivo charakteryzuje się następującymi właściwościami:

czas wiązania (min)	
początek	koniec
140	200

wytrzymałość (zginanie/ściskanie) MPa		
1 dzień	7 dni	28 dni
7,8/29,2	7,6/37,3	9,1/47,3

ekspansja (mm/m)			
1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni
-0,06	-0,06	-0,06	-0,02

Zastrzeżenia patentowe

1. Spoiwo mieszane o regulowanych zmianach liniowych, zawierające cement glinowy i portlandzki, **znamiennie tym**, że składa się z 1-95% masowych cementu portlandzkiego, 0,5-10% masowych cementu glinowego oraz, 1-95% masowych popiołu lotnego ze spalania węgla w kotłach fluidalnych.

2. Spoiwo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że popiół lotny zdominowany jest aktywną fazą metakaolinitową i zawiera poniżej 8% masowych wolnego tlenku wapniowego oraz do 10% siarczanu wapniowego.