

Warszawa, 3 kwietnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 04 b 7/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 22707.

Kl. 80 b, 5/02.

Arthur Oscar Purdon
(Ixelles-Bruxelles, Belgja).

Sposób wytwarzania cementu o dużej początkowej wytrzymałości mechanicznej.

Zgłoszono 28 maja 1934 r.

Udzielono 23 stycznia 1936 r.

Wiadomo, że do wytwarzania niektórych gatunków cementu używa się żużła z pieców hutniczych, który przeważnie posiada postać ziarnistą.

Żużel, zmieszany jedynie z wodą bez innych dodatków, pozostaje obojętny i nie wytwarza żadnego związku. W celu wywołania wiązania, a następnie twardnienia żużła, zmieszanego z wodą, do mieszaniny dodaje się, jak wiadomo, wapna gaszonego, stosowanego w ilości około jednej czwartej części wagi tej mieszaniny. Cement, w ten sposób otrzymany, twardnieje powoli, wskutek czego początkowa wytrzymałość tego cementu jest stosunkowo mała, a zakres zastosowania w przemyśle — ograniczony. Nowoczesne gatunki cementu żużlowego wytwarza się przez jedno-

czesne wspólne mielenie żużła i klinkieru cementu portlandzkiego, a to w przybliżeniu w następującym stosunku: 85 albo 70 lub 30 części żużła, 15 albo 30 lub 70 części klinkieru. Użycie cementu tego rodzaju daje o wiele lepsze rezultaty, aniżeli cementu wapiennego; czas twardnienia tego cementu, w porównaniu z czasem twardnienia czystego cementu portlandzkiego, jest dłuższy. Oprócz tego wytwarzanie wspomnianego cementu wymaga urządzeń, służących do wytwarzania klinkieru.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu, usuwającego wyżej wspomniane niedogodności. Przekonano się, że roztwór zasad żrących (sody żrącej lub potażu żrącego), dodany do żużła z pieców hutniczych, przyspiesza twardnienie tego żużła w spo-

sób o wiele intensywniejszy i skuteczniejszy, aniżeli wapno lub klinkier cementu portlandzkiego; domieszka ta nadaje żużlowi właściwości cementu szybkotwardniejącego (o dużej wytrzymałości początkowej), dającego znacznie lepsze wyniki, aniżeli tak zwany supercement, otrzymywany zapomocą domieszki cementu portlandzkiego.

Należy uwzględnić jeszcze i to, że zasady żrących nie trzeba dodawać do żużla w postaci uprzednio wytworzonego produktu, lecz wytwarzanie się tych zasad może odbywać się dopiero w chwili produkcji cementu. Oprócz tego ustalono, że równoczesne dodawanie krzemianu sodowego lub fluorku wapnia albo obu tych związków razem ulepsza cement, otrzymywany sposobem według wynalazku; domieszka tych składników nie jest jednak niezbędna, ponieważ zasadniczym składnikiem są zasady żrące. Poza tem taki cement, po dodaniu gipsu w celu spowodowania regularnego przebiegu wiązania się cementu, to znaczy w celu zapobieżenia zbyt szybkiemu jego wiązaniu się, zachowuje się tak samo, jak cement dotychczas znany.

Aktywacja żużla posiada liczne zalety. Stosowany żużel nie ulega wpływom atmosferycznym, tak iż można go przewozić w stanie nieopakowanym, by go na miejscu przeznaczenia sproszkować odpowiednio do chwilowych potrzeb. W ten sposób można obejść się kosztownego i zabierającego dużo czasu opakowywania cementu. Opisany sposób traktowania znajduje zastosowanie zwłaszcza tam, gdzie beton wyrabia się bezpośrednio przed użyciem go, a budowa jest dostatecznie duża, aby usprawiedliwić ustawienie młynka do mieszania betonu na miejscu budowy.

Jeśli żużel z pieca hutniczego wsypie się w stanie roztopionym do wody, wówczas staje się on ziarnisty i nabiera o wiele wyższego stopnia aktywności, aniżeli żużel, chłodzony na powietrzu.

Surowy żużel, chłodzony na powietrzu, pozostaje praktycznie obojętny względem wapna lub klinkieru cementu portlandzkiego i jest używany w przemyśle jedynie do wytwarzania cementu o zasadzie żużlowej. Mimo to, żużla tego używa się w stanie rozdrobnionym (w postaci szutru i miału) jako materiału wypełniającego do betonu, zamiast tłuczonego kamienia, żwiru i piasku.

Okazało się, że żużel, chłodzony nawet na powietrzu, nie jest całkowicie obojętny na domieszki wyżej wspomniane; stanowi to ważne znamię wynalazku niniejszego. Reakcja przebiega mniej intensywnie, niż w przypadku stosowania żużla ziarnistego, lecz jest ona bardzo wyraźna. Z tego wynika, że w przypadku betonu, którego wypełnienie składa się z potłuczonego, surowego żużla, przyczem środek wiążący stanowi cement, wykonany sposobem według wynalazku niniejszego, dodatkowe produkty oddziałują na żużel granulowany, stanowiący środek wiążący, lecz także na powierzchnię składników wypełnienia, wskutek czego otrzymuje się całość o nadzwyczajnej spójności, a tem samem i o bardzo dużej wytrzymałości mechanicznej.

Przykład. Beton tego rodzaju, składający się z 1200 l rozdrobnionego surowego żużla (850 l płytek $\frac{5}{15}$ mm, 350 l miału 0,2 mm) i 400 kg sproszkowanego żużla granulowanego, poddany po 24 godzinach próbie na ciśnienie, wytrzymał ciśnienie 405 kg/cm². Beton, którego składniki były identyczne ze składnikami betonu powyższego, z wyjątkiem tylko środka wiążącego w postaci szybkotwardniejącego cementu portlandzkiego pierwszej klasy, to znaczy beton, który składał się z 1200 l rozdrobnionego żużla i z 400 kg cementu portlandzkiego, a wykonany w tych samych warunkach co beton, opisany poprzednio, poddany próbie na ciśnienie, wytrzymał zaledwie ciśnienie 230 kg/cm².

Niżej podany przykład wyjaśnia w jakim stopniu z biegiem czasu potęguje się działanie zasad żrących na wypełnienie z surowego żużla. Dwa jednakowe gatunki betonu zostały wytworzone zapomocą środka wiążącego w postaci zaktywowanego, sproszkowanego żużla ziarnistego, przyczem wypełnienie w jednym przypadku stanowił porfir, a w drugim — żużel surowy.

Wypełnienie: Wytrzymałość na ciśnienie	porfir: kg/cm ²	surowy żużel: kg/cm ²
po 24 godzinach	581	567
„ 3 dniach	637	672
„ 7 dniach	716	763
„ 28 dniach	812	938
„ 3 miesiącach	833	1064

Większa wytrzymałość, otrzymana po 24 godzinach, betonu porfirowego dowodzi, że materiał ten jest nieco twardszy od żużla surowego. Mimo to beton o zasadzie żużlowej przewyższa pod względem wytrzymałości stosunkowo prędko beton o zasadzie porfirowej tak, iż wytrzymałość tego betonu po upływie trzech miesięcy zwiększa się o 87,6%, podczas gdy wytrzymałość betonu porfirowego wzrasta za ledwie o 43,3%. Ponieważ pozostałe składniki w obu przytoczonych przykładach są jednakowe, przeto różnica ta może wynikać jedynie z oddziaływania zasady żrącej na wypełnienie z żużla surowego.

To samo działanie można zauważyć, jeżeli używa się, jako materiału, wypełniającego beton, ziarnistego żużla w stanie niesproszkowanym.

Inna odmiana sposobu według wynalazku polega na tem, że te same produkty dodatkowe stosuje się do powiększania początkowej wytrzymałości wszystkich znanych gatunków cementu o zasadzie żużlowej.

Doświadczenia, dokonywane w ciągu roku, wykazały stałość i regularny wzrost

twardości tych produktów. Najlepiej można to objaśnić zapomocą niżej podanych przykładów. Sposobami opisanymi można wytwarzać rozmaite gatunki betonów nieprzepuszczających wody, a zwłaszcza betonów o dużej wytrzymałości i odporności na działanie czystej i żrącej wody. Ta ostatnia właściwość betonu pochodzi stąd, że ilość wapna, uwalnianego przez zetknięcie się z wodą, jest bardzo mała w stosunku do ilości wapna, uwalnianego ze znanych gatunków cementu. Wspomniane gatunki cementu nie oddziałują wcale na żelazo, tak iż nadają się bardzo dobrze do wytwarzania żelazobetonu.

Jak już wyżej wspomniano, wynalazek polega na tem, że do żużla dodaje się roztworu sody żrącej lub potażu żrącego. Najodpowiedniejsze stężenie tego roztworu zależy od składu obrabianego żużla i zostaje ustalone drogą doświadczeń. Stężanie skutecznia się np. w następujących granicach.

a) W razie używania sody żrącej, NaOH dodaje się w ilości od 5% do 8% wagowych w stosunku do wody.

b) W razie użycia potażu żrącego, ilość stosowanego KOH waha się między 7% a 11% wagowych wody.

Ewentualne dalsze domieszki są mniej więcej następujące.

1. Krzemian sodowy stosuje się w ilości 0,5% do 0,8% wagowych w stosunku do wody.

2. Fluorek wapnia — w ilości 0,1% wagowych w stosunku do wody.

Jak już wyżej wspomniano, produkty te mają na celu ulepszenie otrzymanego cementu, lecz nie są one niezbędne, gdyż uzyskane początkowe wytrzymałości są dość duże, dzięki oddziaływaniu potażu żrącego. Z drugiej strony potaż żrący może być dodawany albo w postaci uprzednio wytworzonego produktu, albo w postaci produktu, wytwarzanego w chwili sporządzania cementu.

Najważniejsze sposoby wykonywania wynalazku podano poniżej w postaci przykładów, nie ograniczających jednak zakresu wynalazku.

Bezpośrednie stosowanie uprzednio wytworzonych zasad żrących.

Przykład 1. Żużel ziarnisty sproszkowany się w tym samym stopniu co cement; do żużla tego dodaje się zależnie od potrzeby około 3% gipsu w celu uzyskania regularnego wiązania cementu; następnie mieszaninę tego żużla wraz z pożądaną ilością szutru i piasku doprowadza się do mieszarki. Mieszanina zostaje następnie zmieszana z wodą, zawierającą pożądane produkty dodatkowe, a mianowicie:

a) około 5—8% wagowych sody żrącej,
b) 0,5 — 0,8% wagowych krzemianu sodowego,

c) 0,1% wagowych fluorku wapnia, licząc ilości tych produktów w stosunku do ilości wody dodawanej.

Wspomniane domieszki mogą być dodawane do wody bezpośrednio w takim stanie, w jakim znajdują się one w handlu; można je wstępnie przetworzyć na płynną domieszkę, złożoną ze stężonego roztworu, który w chwili użycia miesza się w pożądanym stosunku z wodą. Pierwszy sposób posiada tę dogodność, że w razie zimna można zużytkować ciepło, wydzielane przy rozczynianiu potażu żrącego. W przeciwieństwie do tego, stężony roztwór potażu żrącego daje się lepiej stosować i lepiej chronić przed przekształceniem na węglan, aniżeli produkt stały.

Dodawanie tych ciał do żużla może się odbywać w dowolny sposób. Najlepiej jednak jest dodawać domieszek najpierw do wody, którą w chwili zastosowania cementu miesza się z żużlem zmielonym.

Przykład 2. Niżej opisane żużle A i B traktuje się sposobem drugim, przyczem stężoną ciecz, zasadniczo 50%-owy roztwór sody żrącej, rozcieńczono odpowiednio do danych potrzeb tak, iż otrzymano

roztwór 6%-owy. Żużel posiadał następujący skład chemiczny:

	Żużel A.	Żużel B.
krzemionki	28,8%	31,7%
glinki	14,9%	11,3%
tlenku żelazowego	2,8%	3,3%
tlenku manganu	1,0%	1,4%
wapna	46,3%	48,1%
tlenku magnezowego	4,5%	1,1%
bezwodnika kwasu siarkowego	0,2%	1,2%
siarki z siarczków	1,2%	1,7%

Żużle te zostały poddane doświadczeniom w postaci plastycznej normalnej zaprawy przy użyciu

750 g normalnego piasku,

250 g ziarnistego żużla sproszkowanego,

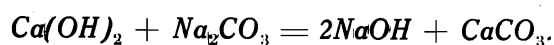
103 cm³ cieczy rozczynowej.

Przy doświadczeniach na wytrzymałość materiału na rozciąganie użyto normalnych form, przy doświadczeniach zaś na wytrzymałość na ciśnienie stosowano sześciennie formy o długości boku równej 7 cm. Próbkę po 24 godzinach została wyjęta z form i włożona do wody. Fig. 1 i 2 przedstawiają wyniki, uzyskane po 24 godzinach, 3 dniach, 7 dniach i t. d.; wytrzymałość betonu na rozciąganie i na ciśnienie przedstawiono w zależności od logarytmów czasu.

Na tych samych wykresach przedstawiono dla przykładu również wyniki, otrzymane w tych samych warunkach w przypadku zastosowania normalnego cementu portlandzkiego oraz cementu portlandzkiego szybkotwardniejącego pierwszorzędnego gatunku.

Przy stosowaniu roztworu zasad żrących, wytworzonych w chwili wyrobu cementu zapomocą odpowiednich substancji, wytwarzanie sody żrącej lub potażu żrącego przedsięwzięte się w chwili wyrobu cementu przez wspólną reakcję odpowied-

nich składników, wydzielających wspomnianą sodę żrącą lub potaż żrący. Wiadomo, że np. wapno i węglan sody w obecności wody reagują ze sobą, wydzielając przytem sodę żrącą, a węglan wapniowy strąca się według wzoru



Ilość wydzielonej sody żrącej zależy od warunków reakcji, wskutek czego ilości wapna i węglanu sody, stosowane przy tym sposobie, dobiera się tak, aby potrzebna ilość sody żrącej wytwarzała się w myśl danych, przytoczonych powyżej w sposobie, w którym używa się uprzednio sporządzonej sody żrącej.

Miedzy sposobami znanymi, polegającymi na tem, że do wyrobu cementu używa się żużla hutniczego gorszej lub lepszej jakości, znajdują się sposoby, w których jest wzmianka o jednoczesnem stosowaniu wapna i węglanu sody. Mimo to żaden z tych sposobów nie dorównywa sposobowi według wynalazku niniejszego, ponieważ żaden z nich nie pozwala na osiągnięcie tych samych wyników, dotyczących zwłaszcza wysokiej wytrzymałości początkowej cementu, wytwarzanego sposobem według wynalazku niniejszego. Zjawisko to można łatwo objaśnić; badania sposobów wcześniejszych wykazują, że podane ilości wapna i węglanu sody są bardzo małe w stosunku do ilości, potrzebnych do wytworzenia cementu o dużej wytrzymałości początkowej; poza tem przytoczone dane są dowodem tego, że do dzisiejszego dnia nie przystąpiono do zużytkowywania wzajemnej chemicznej reakcji tych składników. Dokonano szeregu doświadczeń na gatunkach betonu, w których zostały zmienne ogólne ilości, jako też i względne ilości wapna i węglanu sody. Doświadczenia te wykazały, że:

1. Najlepsze wyniki można osiągnąć, jeżeli wapno i węglan sody stosuje się we względnie dokładnie równoważnikowych

stosunkach ilościowych; nadmiar wapna, czy też węglanu sody, jest szkodliwy.

2. Istnieje najodpowiedniejsze stężenie tej mieszaniny wapna oraz węglanu sody, poniżej którego wytrzymałość betonu jest niedostateczna, a powyżej którego otrzymany nadmiar wytrzymałości nie odpowiada danemu ilościowemu dodatkowemu nadmiarowi składników reakcyjnych. Owo najodpowiedniejsze stężenie uzyskuje się przy stężeniu sody żrącej, mieszczącym się w granicach od 5 do 8%.

Wynalazek niniejszy obejmuje wszystkie domieszki składników do żużla hutniczego, które, stosowane w wyżej podanych ilościach, reagują ze sobą i wytwarzają zasady, przyczem występują te same zjawiska, jak i w przypadku stosowania uprzednio wytworzonej sody żrącej lub potażu żrącego; sposób wykonywania wynalazku posiada również tę dogodność, że przy osiągnięciu tych samych wyników, pozwala na stosowanie składników bogatszych i tańszych od uprzednio wytworzonej sody żrącej lub potażu żrącego, oraz że można sobie zaoszczędzić zabiegów, mających na celu uniknięcie przekształcania się potażu żrącego na węglan.

W praktyce sposób według wynalazku można przeprowadzać rozmaicie; najlepsze sposoby przy zastosowaniu wapna i węglanu sody są np. następujące:

a) Jako cieczy używa się roztworu sody żrącej, otrzymanego z wyżej opisanej reakcji, po zdekantowaniu lub odfiltrowaniu węglanu sody oraz nadmiaru niezmiennego wapna.

b) Jako cieczy używa się zawiesiny, to znaczy bez uprzedniego wydzielania stałych składników.

c) Do żużla dodaje się odpowiednią ilość wapna i węglanu sody w stanie suchym, zważając jednak na jednolitość mieszaniny; cement, w ten sposób otrzymany, traktuje się wodą, jak przy użyciu znanych zwykłych rodzajów cementu.

Przykład 3. Sporządzono beton przy użyciu 1200 l zmielonego żużla surowego (850 l płytek $\frac{5}{15}$ mm plus 350 l mialu 0,2 mm) i 400 kg sproszkowanego żużla ziarnistego, 15 kg gaszonego wapna, 21 kg bezwodnika węglaanu sody i 162 l wody.

Podczas wykonywania trzech wyżej wspomnianych odmian sposobu według wynalazku przekonano się, że wytrzymałość cementu we wszystkich trzech przypadkach była, praktycznie biorąc, jednako-
wa.

Sposób c) jest bardzo wygodny, a to ze względu na to, że nie wymaga wprowadzania żadnych komplikacji lub zmian w dotychczasowym wyrabianiu betonu. Suchą mieszaninę traktuje się tak samo, jak zwykły cement.

Przy obliczaniu ilości składników reakcyjnych, dodawanych do żużla, należy uwzględnić warunki następujące.

1) W celu osiągnięcia jak najlepszych wyników względne ilości składników reakcyjnych winne być dokładnie równoważnikowe. Należy stosować np. gaszone wapno i bezwodnik węglaanu sody w stosunku 74 do 106 części wagowych. W razie stosowania „suchego” handlowego węglaanu sody, należy uwzględnić również ilość wody krystalicznej, zawartej w tym produkcie.

Plastyczna zaprawa normalna „A”.
Sposób przy zastosowaniu uprzednio wyrobionej sody:

Części wagowych:	
normalnego piasku	300
sproszkowanego żużla	100

Części objętościowe:	
7 %-wego roztworu sody żrącej	40

Można zauważyć, że w przypadku stosowaniu zaprawy „A” ilość sody żrącej

2) Należy mieć na uwadze to, że ilość zasady żrącej, potrzebna do intensywnej aktywacji żużla, winna posiadać odpowiednie, oznaczone stężenie (jak wyżej wspomniano), zależnie od obecnej ilości wody bez względu na ilości żużla. Z tego wynika, że w przypadku zmiany składu betonu (w celu uzyskania np. innej jego plastyczności), co powoduje zmianę ilości wody, a wskutek tego i zmianę ilości środków reakcyjnych, dodawanych do żużla, wspomniane stężenie pozostaje jednakowe. Jeżeli wyżej wspomniany beton ma być bardzo płynny, to znaczy jeżeli użyje się 200 l wody zamiast 162 l, wówczas ilości wapna i węglaanu sody, dodawane do 400 kg żużla, wyniosą 18,5 kg i 26,5 kg zamiast 15 kg i 21 kg.

3) Z drugiej zaś strony, reakcje, powodujące wydzielanie się zasady żrącej o pożądanym stężeniu w celu wywoływania intensywnej aktywacji żużla, są niezupełne. Z tego wynika, że należy stosować większe ilości składników reakcyjnych, aniżeli równoważnikowe pożądanej ilości zasady żrącej. Niżej podany przykład ma na celu objaśnienie tego zjawiska, przy-
czem przedstawiono identyczność obu głównych odmian sposobu według wynalazku.

Przykład 4. Dwa gatunki zaprawy wykonano w sposób następujący:

Plastyczna zaprawa normalna „B”.
Sposób przy zastosowaniu sody, wytwarzanej w chwili sporządzania zaprawy:

Części wagowych:	
normalnego piasku	300
sproszkowanego żużla	100
gaszonego wapna	3,7
węglaanu rozwodnionej sody	5,3

Części objętościowe:	
wody	40

wynosi 2,8 części wagowych. W zaprawie „B” ciężary wapna i węglaanu sody odpo-

wiadają cząsteczkowo czterem częściom sody żrącej. Ponieważ reakcja jest niezupełna, osiąga się w podanych warunkach zaledwie $\frac{7}{10}$ teoretycznej ilości wolnej sody żrącej, to jest 2,8 części.

Wytrzymałość mechaniczna zaprawy w obu przypadkach jest, praktycznie biorąc jednakowa.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cementu o dużej początkowej wytrzymałości mechanicznej, znamienny tem, że do mielonego żużla z pieców hutniczych dodaje się sody żrącej lub potażu żrącego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że pożądane zasady żrące otrzymuje się z wzajemnej reakcji ciał, nadających się do wytwarzania zasad żrących, przyczem wspomnianych składników dodaje się albo do żużla albo do wody w stosunku równoważnikowym i w takich ilościach, aby ilość powstałej wolnej zasady żrącej stała w pożądanym stosunku do ilości wody rozczynowej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że sodę żrącą otrzymuje się z wzajemnej reakcji wapna i węgla sody, dodawanych albo do żużla albo do wody w stosunku równoważnikowym i w takiej ilości, aby powstała ilość wolnej sody żrącej pozostawała w odpowiednim stosunku do ilości wody rozczynowej.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-

mienny tem, że do żużla dodaje się wapna lub innych tlenków albo wodorotlenków oraz odpowiednich soli sodowych lub potasowych, a to w tym celu, aby spowodować tworzenie się pożądaných ilości zasad żrących, dzięki czemu żużel nabiera właściwości cementu o dużej początkowej wytrzymałości mechanicznej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że do zmielonego żużla oprócz zasad żrących dodaje się krzemianu sodowego lub fluorku wapnia albo obu tych składników razem.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że dodatkowych produktów dodaje się do wody rozczynowej, przyczem wody tej używa się po zdekantowaniu lub odfiltrowaniu i wydzieleniu nierozpuszczalnych produktów reakcji.

7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosowane środki reakcyjne w stanie suchym miesza się ze sproszkowanym żużlem, przyczem mieszaniny tej używa się następnie jako zwykłego cementu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że stosuje się wypełnienie betonu, składające się z niesproszkowanego żużla hutniczego, chłodzonego i tłuczonego na powietrzu, lub z ziarnistego żużla o strukturze niezmienionej.

Arthur Oscar Purdon.
Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

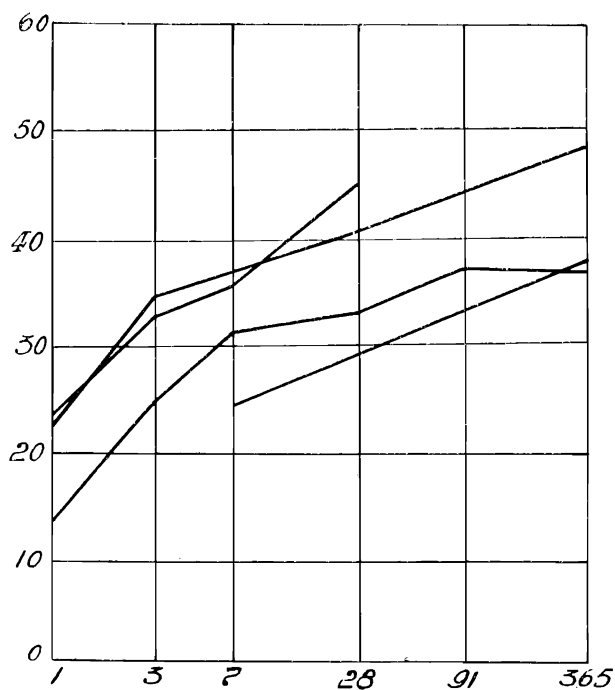


Fig. 2.

