

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

A bejelentés napja: (22) 1983. 06. 28.

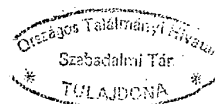
(21) 2338/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) CS: (32) 82. 07. 02 (31) (PV 5070-82)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 05. 28.

Megjelent: (45) 1988. XI. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZÖ,
G 01 N 33/24



Feltaláló(k): (72)

dr. BRANDSTETR Jiri, vegyészmérnök, Brno, CS

Szabadalmaz: (73)

Vysoké Učení Technické, Brno, CS

(54)

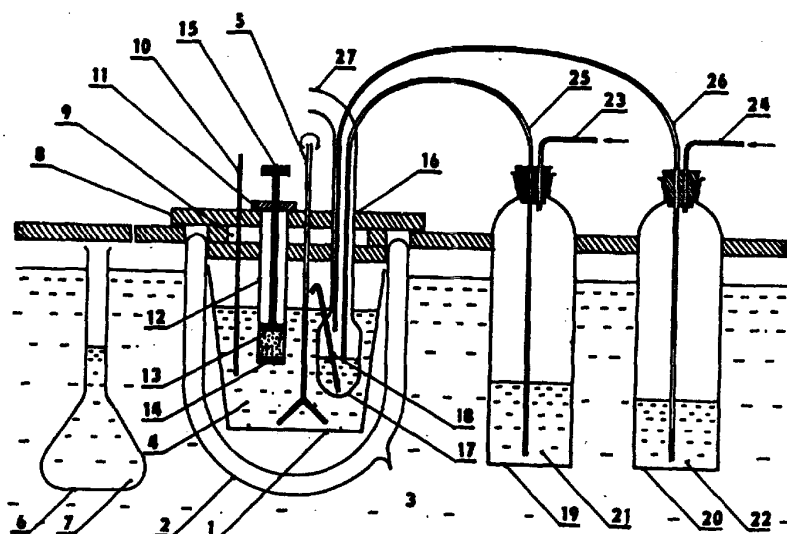
ELJÁRÁS SZILIKÁTTARTALMÚ ANYAGOK PUZZOLÁNKIVONATÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szilikát-tartalmú anyagok puzzolánaktivitásának meghatározására. Az eljárás értelmében hígított erős ásványi savból álló reakcióoldatba (7) bemerítik a szilárd, por alakú vizsgálandó mintát (13), majd hígított hidrogén-fluoridot adnak hozzá, végül káliumsó oldatát adják az elegyhez, miközben minden adagolás után méri a lejátszódott reakció okozta hőmérséklet-

változást, majd tiszta, amorf szilícium-dioxidot mérnek be a vizsgálandó minta helyett és az eljárást az előzőekben leírt módon megismételve kalibrálást végeznek.

A találmány szerinti eljárás a szilikátkémiában széleskörűen alkalmazható a minőség ellenőrző vizsgálatára, és a kapott eredmények a gyakorlatban felhasználhatók.



1. ábra.

A találmány tárgya eljárás az építőiparban fontos szilikáttartalmú anyagok puzzolánaktivitásának meghatározására. Az eljárás üzemi laboratóriumokban is elvégezhető.

Az építőipar különböző területein, különösképpen a kötőanyagok és építőelemek előállításánál és felhasználásánál használhatók hatásosan a puzzolán (hidraulikus) aktivitással bíró természetes és mesterséges szilikátok. Ezek az anyagok víz jelenlétében környezeti hőmérsékleten kalcium-hidroxiddal kalcium-szilikátot vagy adott esetben kalcium-alumínium-hidrátot képezve reagálnak. Ennek következtében a hidraulikus kötőanyag megmerevedik, megkeményedik.

Az ilyen tulajdonságokkal rendelkező, a természetben előforduló szilikátokat közös néven puzzolánoknak nevezik. Ebbe a csoportba tartozik például néhány vulkanikus üvegláva, például a tufa, a perlit és más anyagok, például a spongilit. A mesterséges szilikátok közül elsősorban az ipari hulladékként keletkező melléktermékek jönnek számításba. Ezek közül jelentősek például a salak és az erőművi pernye, továbbá a különböző helyeken melléktermékként keletkező szilikáttartalmú szállópor. Ezeket az anyagokat az esetek többségében széleskörűen alkalmazzák az építőiparban különféle kötőanyagok komponenseként. Így például a spongilit vagy a megfelelő tulajdonságokkal rendelkező pernye a salakhoz hasonlóan keverékbe adható. Az erőművi pernye útépitésnél, gázsilikátok előállításánál és hasonló felhasználási területeken is alkalmazható. Ezeknek az aktív adalékanyagoknak a felhasználásával a kötőanyag és építőelem termelés volumene megnövekszik. Ezenkívül az erőművi pernye felhasználása egy felesleges, egyébként csak költségesen eltávolítható, környezetszennyező hatásával problémát okozó anyag hasznos feldolgozását is jelenti.

A pernye és más puzzolánok szélesebb körű alkalmazását az összetételükre és tulajdonságaikra vonatkozó alapos ismeretek hatékonyan segítenék. Ezen anyagok megítélésének kritériumai nem egyértelműek. Többnyire egyszerű és gyors vizsgálatokra van szükség. Ilyen vizsgálati eljárás viszonylag kevés van, így az esetek többségében a vizsgált mintának csak néhány tulajdonságát állapíthatjuk meg.

Valamely szilikát adott célra való felhasználhatóságának legfőbb jellemzője a puzzolánaktivitás, amely az anyagban amorf formában jelenlévő aktív szilícium-dioxid- és aktív alumínium-oxid-tartalommal kapcsolatos. Ezek az amorf anyagok a megfelelő kristályos vegyületektől eltérően viszonylag gyorsan reagálnak a megfelelő koncentrációjú erős savakkal és bázisokkal. Ezen a tulajdonságon alapulnak az aktív szilícium-dioxid-tartalom meghatározására irányuló direkt vagy indirekt, kémiai vagy adott esetben fizikai-kémiai eljárások. A módszerek egy részének alapja a kalcium-hidroxid adott időn belüli felvételének vizsgálata. A vizsgálandó puzzolánt vízfelesleg jelenlétében kalcium-hidroxiddal reagáltatják normál és emelt hőmérsékleten és időnként, például 28 napon át mérik a kalcium-hidroxid felvételt. A reakció lefolyásának időbeli nyomkövetése lehetővé teszi, hogy ne csak a teljes, hanem a kezdeti aktivitást is megítél-

hessék, mivel ez a tulajdonság a felhasználó szempontjából igen jelentős. A módszerek többségének lényege, hogy a puzzolánt erős sav vagy erős bázis oldatában feloldják és az oldódást a túlnyomó többségében oldatba kerülő kovasav mennyiségének meghatározásával követik nyomon.

A viszonylag kevés gyorsan elvégezhető és eredményt adó eljárások egyike a vizsgált minta oldódási kinetikájának nyomkövetésén alapszik. A vizsgálandó anyagot salétromsav, hidrogén-fluorid elegybe mérik be, majd mérik az oldatlanul maradt anyag mennyiségét. Az exoterm reakció lefutását az idő függvényében hőmérsékletméréssel követik nyomon. A kezdeti puzzolánaktivitást az 5 és 60 perc alatt felszabadult reakcióhő arányából határozzák meg; az egy órás oldás után visszamaradt oldhatatlan részből pedig az inert komponensek közelítő mennyiségét határozzák meg.

Ennek a vizsgálmódszernek jelentős hátránya az alacsony specifikusság, mivel az eljárás alkalmazásakor minden, a savfelesleggel reagáló alkalikus anyag, például magnézit, kalcit és mások, amelyek aktív szilícium-oxidot vagy alumínium-oxidot egyáltalán nem tartalmaznak, aktív anyagként jelennek meg. Előfordulhat, hogy az oldatlan maradék mennyisége kicsi, a vizsgált anyag mégsem bír puzzolánaktivitással. Ismeretes, hogy egy adott puzzolán aktivitásából közvetlenül nem lehet következtetni az abból készülő kötőanyag kialakulására és szilárdsági értékére, bár a puzzolánaktív komponensek mennyisége ezt jelentősen befolyásolja. A kötőanyagban lévő puzzolánaktív komponens lassú hidratálódása során fellépő hatásokról megbízható és teljes adatok csak olyan módszerekkel nyerhetők, amelyekkel a vizsgált elegyben végmenő kémiai változásokat és ezzel együtt a szilárdságot legalább egy éven át nyomon követik.

A fenti hiányosságok kiküszöbölésére alkalmas a találmány szerinti eljárás. Az eljárás lényege, hogy hígított erős ásványi savból álló reakcióoldatba bemérjük a por alakú szilárd vizsgálandó mintát, az elegyhez hígított hidrogén-fluoridot, majd oldható káliumsó oldatát adjuk. Minden adagolás után mérjük a reakcióelegynek a lefolyt reakció következtében fellépő hőmérséklet-változását. Kalibrációként a tiszta, amorf szilícium-dioxid mintával hasonlóképpen elvégzett vizsgálat értékei szolgálnak. A találmány szerinti eljárás egy másik lehetséges végrehajtási módja értelmében a szilárd mintát közvetlenül a hígított erős ásványi sav oldatának és a hidrogén-fluoridnak az elegybe vesszük be, majd a reakció befejeződése után adjuk hozzá az oldható káliumsó oldatát, és minden adagolás után mérjük a lefolyt reakció okozta hőmérséklet-változást.

A találmány szerinti eljárás lényeges előnye abban áll, hogy egyszerű berendezés alkalmazását igénylő egyetlen vagy néhány gyors méréssel lehetővé teszi a vizsgálandó anyag kielégítően megbízható megítélését. A reagáltatás során mért első hőmérsékletimpulzus a puzzolánaktivitással bíró szilikáttartalmú anyagok és a lúgosan reagáló anyagok együttes mennyiségével közvetlenül arányos; a második hőmérséklet-változás a hidrogén-fluoriddal meghatározott sebességgel reagáló anya-

gok mennyiségével arányos, ezek főleg az alumínium-oxid és a szilícium-dioxid, és ennek a sebességnek a mérése lehetővé teszi a minta kezdeti aktivitásának meghatározását, végül a harmadik hőmérséklet-impulzus az oldatba ment aktív szilícium-dioxid mennyiségére ad specifikus eredményt. Ha a vizsgált minta lúgosan reagáló, puzzolánaktív komponens egyáltalán nem tartalmazó anyag, az első reakció során jelentős a hőmérséklet-emelkedés, míg a második reakciónál jelentéktelenül alacsony vagy nulla. Ha a puzzolánaktív komponens főként alumínium-oxidból áll, a hőmérséklet-emelkedés a második reakciónál jelentős, a harmadik reakciónál pedig, amely főként az oldatban lévő aktív szilícium-dioxid-tartalomra utal, elhanyagolható. Ha az aktív komponens alumínium-oxidot és szilícium-dioxidot is tartalmaz, mind a második, mind a harmadik reakció okozta hőmérséklet-emelkedés jelentős. Ezeknek az anyagoknak az egymáshoz való arányát kalibrációs mérések segítségével határozhatjuk meg. A mérési eredmények mennyiségi értékeléséhez standardként amorf szilícium-dioxidból készült száraz gél használunk, a bemérés és a vizsgálat elvégzésének módja azonos a vizsgálandó mintánál alkalmazottal.

A szilikáttartalmú anyagok puzzolánaktivitásának találmány szerinti meghatározására az ismert készülékek használhatók a reakcióhő mérésére alkalmas kalorimétert adaptálva hozzájuk. Ezek szerkezete az esetek többségében bonyolult, nem teszi lehetővé alkalmazásukat gyors kémiai elemzésekhez, amelyekhez a reakcióoldatok és minták gyors cserélését lehetővé tevő berendezés szükséges. Ismeretes ugyan olyan készülék, amely kielégíti ezt a követelményt, de ennek az a reakciótere, amelyben a három kis merülőpipetta foglal helyet, hátrányosan emeli a mérőrendszer termikus kapacitását.

Ezért előnyös, ha ezt a készüléket olyan adaptált reakcióterrel használjuk, amely egyetlen merülőpipettát tartalmaz. Ebből a pipettából egymást követően két különböző reagensoldatot adagolunk. Az adagolt reagensoldatok térfogata eltérő lehet.

Ezzel az elrendezéssel a mérés egyszerűen végezhető el, és a vizsgálandó mintától függően legfeljebb 10–30 percet vesz igénybe. Így egy műszak alatt néhányszor tíz meghatározás végezhető el.

A találmány szerinti meghatározási eljárást az 1. ábrán vázlatosan ábrázolt berendezésben végezzük. A berendezés 3 vízfürdőbe állított 2 Dewar-edényben elhelyezett műanyag 1 reakciópoharat tartalmaz. Az 1 reakciópohárban található a 4 reakcióoldat és az 5 keverő. A 3 vízfürdőbe merül még a 6 mérőlombik is, amely a hígított savas 7 reakcióoldatot tartalmazza. A 2 Dewar-edény fölött található a 8 eltolható fedél, amelyben a 10 beépített hőmérséklet érzékelő, például termisztor van, és amelyet a 2 Dewar-edénytől 9 levegő-szigetelőréteg választ el. A 8 eltolható fedélre egy 11 nyílás van a szilárd 13 minták adagolására szolgáló 12 adagolóberendezés számára. A 12 adagoló-edény alján 14 vízálló fedél van és a 12 adagoló-edényhez tartozik még a 15 dugattyú. A 8 eltolható fedélre lévő másik, 16 nyílásban van elhelyezve a 17 merülőpipetta, amelyben a 18 kiömlőcső van beépítve. A 3 vízfürdőben található továbbá a 21

és 22 reagensoldatot tartalmazó 19 és 20 tároló-edény. A 19 és 20 tárolóedényeket a 23 és 24 csövek kötik össze az ábrán nem szereplő sűrített levegő forrással. A 19 és 20 tárolóedényekben található a 25 és 26 adagolócsövek, amelyeknek egyik vége a 19, illetve 20 tárolóedénybe, másik vége a 17 merülőpipettába nyúlik. A 17 merülőpipetta felső vége az 1. ábrán nem ábrázolt sűrített levegő forrással áll kapcsolatban.

Valamely szilikáttartalmú anyag puzzolánaktivitását az előzőekben ismertetett berendezésben a következő módon határozzuk meg.

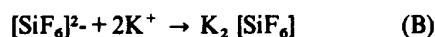
A 3 vízfürdőbe állított 2 Dewar edényben elhelyezett műanyag 1 reakciópohárba a 6 mérőlombikkal pontosan 100,0 ml temperált 2 mol/l-es hígított salétromsavat mérünk 7 reakcióoldatként. A 3 vízfürdő hőmérséklete a szobahőmérséklettől legfeljebb 0,5 °C értékkel térhet el. A szoba hőmérsékletét előnyösen állandó értéken, leginkább 23 ± 1 °C-on tartjuk. A 12 adagolóberendezésbe 1 g szilárd 13 mintát mérünk be, lezárjuk a 14 vízálló fedelet és a 12 adagoló-edényt behelyezzük a 8 eltolható fedél 11 nyílásába. A 18 kiömlőcsővel ellátott 17 merülőpipettába a polietilén 19 tároló-edényből a 23 csövön bevezetett sűrített levegővel betöltjük a 21 első reagens oldatot, amely reagens hígított hidrogén-fluorid. A 21 első reagens oldat a 17 merülőpipettába a 25 adagolócsövön át folyik be. Ez a 25 adagolócső függőlegesen elmozdítható és a 17 merülőpipettába való benyúlásának mértéke szabja meg a 17 merülőpipettában a 21 reagens-oldat mennyiségét. Amikor a befolyó 21 reagens-oldat a 17 merülőpipettában a 25 adagolócső végét eléri, a levegő túlnyomást manuálisan vagy elektromechanikusan megszüntetjük és a fölösleges 21 reagensoldat, amely a beállított térfogatot meghaladja, átfolyik a 17 merülőpipettából a 19 tárolóedénybe. Ezután a 8 eltolható fedelet leengedjük és az 5 keverőt elindítjuk. Egy – az ábrán nem szereplő – Wheatson hidon megfelelő feszültséget, például IV feszültséget állítunk be. Egy – ugyancsak nem ábrázolt – digitális milivoltmérőt nullázunk és egy – nem ábrázolt – megfelelően megválasztott érzékenységű íróberendezés tollát a regisztrálópapírra helyezzük. Ezután a 13 szilárd mintát a 14 vízálló fedéllel a 12 adagolóberendezésből lassan az 1 reakciópohárban lévő hígított 0,5 – 6 mol/l-es 4 salétromsavba engedjük, a milivoltmérő digitális kijelzőjén a maximális elért értéket leolvassuk és például regisztráló berendezés papírján regisztráljuk, amely a reakció lefolyását az idő függvényében mutatja. Ezután mind a digitális voltmérőt, mind a regisztráló berendezést nullázzuk, majd a 17 merülőpipetta 27 felső végére szerelt elektromos kompresszorral vagy mechanikusan 10 ml 21 első reagensoldatot, azaz hígított hidrogén-fluoridot (1 + 1) juttatunk a 17 merülőpipettából az 1 reakciópohárban lévő reakcióelegybe. A reakció lefolyását az előzőekben ismertetett módon regisztráljuk. Ezután a 17 merülőpipettát a 22 második reakcióoldattal, azaz hígított, 0,2 mol/l-es salétromsavoldatban készített telített kálium-nitrát-oldattal töltjük meg és néhány percig állni hagyjuk, hogy a vízfürdő hőmérsékletét átvegye. A digitális voltmérőt és a regisztráló berendezést ismét nullázzuk és

a reakcióelegybe juttatjuk a 22 második reagensoldatot, azaz a káliumsó-oldatot. A regisztrátumon jelentkező hőmérsékletimpulzus mellé ismét feljegyezzük a digitális kijelzőn megjelenő megfelelő adatokat mV-ban, különösképpen a 22 második reagensoldat beadásakor mért értéket és az elért maximumot.

Ezután legalább két beméréssel kalibráló mérést végzünk, például 0,3 és 0,8 g tiszta amorf szilícium-dioxidot mérünk be, amelyek víztartalmát izzítási veszteségként meghatározzuk. A bemérést úgy végezzük, amint azt az 1 g 13 szilárd minta bemérésénél ismertettük. A kalibráló mérésnél az első hőmérsékletimpulzust figyelmen kívül hagyjuk, ez lényegében a nedvesedési hőnek felel meg. A második hőmérsékletimpulzus a savas közegben a hígított hidrogén-fluoriddal az



reakcióegyenlet szerint reagáló szilícium-dioxid mennyiségével arányos, a harmadik hőmérsékletimpulzus pedig a komplex fluor-szilikátból káliumsóval való reakció során csapadék formájában keletkező $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ -t képező szilícium-dioxid tartalomra specifikus. A $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ a következő reakció szerint képződik:



A kalibrációs méréshez bemért amorf szilícium-dioxid (A) és (B) reakciója hőmérsékletimpulzusainak nagyságából kalibrációs diagramot készítünk, amelyen a hőmérsékletimpulzust a bemért szilícium-dioxid mg-ban megadott mennyisége függvényében ábrázoljuk.

A puzzolánok elemzési eredményeinek értékelésekor erről a kalibrációs diagramról olvassuk le az 1 g bemérésnek megfelelő aktív szilícium-dioxid mennyiségét, és az eredményt százalékban kifejezve adjuk meg.

A káliumsóval lejátszódó (B) reakcióból számolt aktív szilícium-dioxid tartalmat a kevésbé specifikus (A) reakcióval kapott értékkel összehasonlítva azt észleljük, hogy az (A) reakció alapján számított szilícium-dioxid tartalom nagyobb a (B) reakció alapján számítotttnál. A különbséget az aktív formában jelenlévő alumínium-oxidok okozzák, amelyek a (B) reakcióban nem vesznek részt.

Az (A) reakciónak az idő függvényében való lefutását ábrázoló regisztrátum szolgál a 13 minta kezdeti puzzolánaktivitásának megítélésére. Az 5 perc reakcióidő után elért hőimpulzus értéket a teljes reakció hőimpulzus maximumához viszonyítjuk. Minél közelebb van az arány az 1 értékhez, annál nagyobb a kezdeti puzzolánaktivitás.

A reakciósebesség lényegében a vizsgált 13 minta finomságától függ, így a mérés lehetővé teszi annak a kérdésnek az eldöntését is, hogy szükséges-e a vizsgált anyag őrlése.

Ugyancsak hasznos a teljes szilícium-dioxid tartalom gyors termokémiai módszerrel való meghatározása is. Ehhez a meghatározáshoz a mintát polietilén lombikban hígított hidrogén-klorid, hidrogén-fluorid elegyben visszafolyás mellett forralva

feltárjuk. A meghatározáshoz szükséges idő legfeljebb 40 perc. A meghatározás eredménye azért fontos, mert lehetővé teszi a vizsgált anyag tulajdonságainak komplexebb megítélését. Ha a minta teljes szilícium-dioxid tartalma lényegesen nagyobb az aktuális aktív szilícium-dioxid tartalmánál, arra számíthatunk, hogy a puzzolán adalék hosszú ideig fog reagálni a már megmerevedett kötőanyagegyben a kalciumtartalmú komponensekkel, így a szilícium-dioxid kezdetben nem reagáló része a lassú, folyamatos reakció révén kedvezőtlenül befolyásolja a szilárdságot.

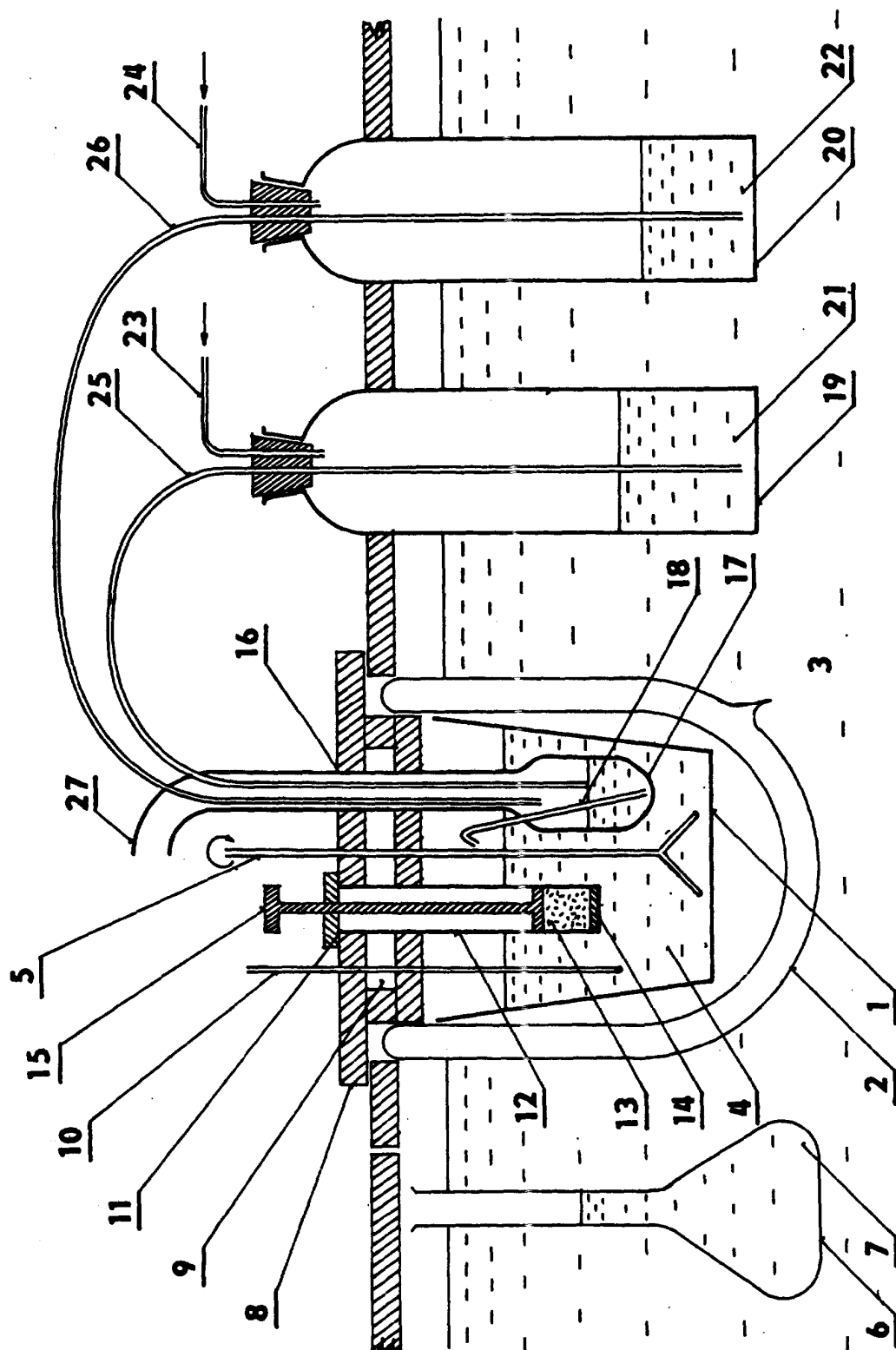
A találmány szerinti eljárás számos más szilikátkémiai probléma megoldására és a gyakorlatban szükséges különféle kontrollvizsgálatok elvégzésére is alkalmas. Az eljárás használható az aktív kalcium-oxid dikalcium-szilikáthoz való arányának hidraulikus mészből való meghatározására, salak és más szilikátok aktivitásának meghatározására, általában azok üvegszerű amorf állapotának, üvegesedési fokának értékelésére, a különböző puzzolánok és más anyagok aktiváltsági fokának meghatározásánál, az aktiválás optimális körülményeinek meghatározásánál, a tűzálló anyagok és adott esetben általában magasabb hőmérsékleten használt szilikátok kutatásánál a különböző fázisok keletkezésének és bomlásának követésére, üvegek szerkezetének és átkristályosodásának kutatásánál, beton előállításánál az adalékanyagok aktivitásának meghatározására, és kerámiai nyersanyagok homogenitásának ellenőrzésére.

Az ismertetett berendezés különböző szériavizsgálatok elvégzésére alkalmas, például pernye és cement szulfáttartalmának gyors meghatározására, cement hidratálási hőjének meghatározására, különféle ásványi nyersanyagok teljes szilícium-dioxid tartalmának meghatározására, égetett mész aktív komponensének vagy kalcium-oxid tartalmú mész – pernye elegyek kalcium-oxid tartalmának meghatározására, salak egyes tulajdonságainak és kémiai összetételének meghatározására, különféle poralakú anyagok nedvesítési hőjének meghatározására, amelyből fajlagos felületük kiszámítható, stb.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás szilikáttartalmú anyagok puzzolánaktivitásának meghatározására, *azzal jellemezve*, hogy hígított erős ásványi savból álló reakcióoldatba (7) bemérjük a poralakú szilárd mintát (13), majd hígított hidrogén-fluoridot, végül oldható káliumsó oldatát adjuk hozzá, és minden adagolásnál mérjük az elegynek az adott reakció lezajlása által bekövetkező hőmérsékletváltozását, majd elvégezzük a kalibrálást tiszta amorf szilícium-dioxid minta bemérésével.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy hígított erős ásványi sav és hidrogén-fluorid elegybe mérjük be a szilárd poralakú mintát, (13) majd a reakció lejátszódása után oldható káliumsó oldatát adjuk az elegyhez, és minden egyes reakció lejátszódásakor mérjük a hőmérsékletváltozást.



Labre.