

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

80 238

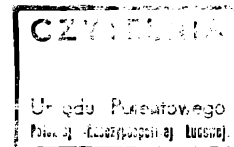
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.10.1973 (P. 165814)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.11.1974

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978



MKP C04b 7/24

Int. Cl.² C04B 7/24

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzymek, Marek Gawlicki, Jan Małolepszy, Edmund Paluch
Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza, im. St. Staszica, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych do produkcji betonów

Sposób dotyczy wytwarzania spoiw hydraulicznych do produkcji betonów. Znałe jest wytwarzanie cementów portlandzkich oraz spoiw hydraulicznych otrzymywanych przez aktywizowanie alkaliarni specjalnie dobranych glin lub żużli wielkopiecowych. Otrzymane z tymi cementami i spoiwami betony posiadają wytrzymałość na ściskanie nie przekraczającą 600 kG/cm².

Sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych według wynalazku polega na równoczesnym zmieleniu żużli pomiedziowych, najkorzystniej granulowanych, z dodatkiem aktywatora w postaci stałej, który stanowią związki metali alkalicznych względnie na wprowadzeniu aktywatora w postaci roztworu wodnego związków metali alkalicznych po uprzednim zmieleniu żużli. Jako aktywatory korzystnie stosuje się węglan sodowy, węglan potasowy, kwaśny węglan sodowy, kwaśny węglan potasowy, wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy, szkło wodne w postaci stałej lub w postaci roztworu wodnego oraz kompozycje wymienionych wyżej związków. Ilość dodawanego aktywatora w stosunku do masy żużla wynosi 3–10% wagowych w przeliczeniu na tlenek sodowy lub tlenek potasowy. W przypadku stosowania kwaśnych żużli pomiedziowych korzystne działanie aktywizujące wykazują wodorotlenek lub tlenek wapnia w połączeniu z węglanami lub wodorotlenkami alkalicznymi. Wodorotlenek lub tlenek wapniowy wprowadza się do spoiwa w czasie mielenia żużla. W przypadku wprowadzenia w czasie mielenia żużla tlenu lub wodorotlenku wapniowego nie może być stosowane równocześnie jako aktywator alkaliczny szkło wodne ze względu na pęcznienie betonów. Korzystnie jako aktywatory kwaśnych żużli pomiedziowych stosuje się wodorotlenki alkaliczne i szkło wodne. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się stosując mieszaniny szkła wodnego i wodorotlenku alkalicznego. Szkło wodne z dodatkiem NaOH może być wykorzystywane jako aktywator żużli obojętnych i zasadowych. Dodatek wodorotlenku alkalicznego do szkła wodnego powinien być tym większy, a więc moduł krzemianowy szkła tym niższy, im bardziej zasadowy stosuje się żużel. We wszystkich tych przypadkach działanie szkła wodnego polega na reakcji, wydzielającego się na skutek jego hydrolizy, wodorotlenku sodowego lub potasowego ze składnikami żużla, przy czym powstający równocześnie silnie zdyspergowany, koloidalny żel krzemionkowy działa zarodnikująco i wchodzi w reakcje głównie z jonami wapniowymi, tworząc nowe fazy spajające tworzywo.

Dla żużli obojętnych lub zasadowych jako aktywatory mogą być stosowane z dobrym skutkiem węglany

metali alkalicznych, jak węgiel sodu i potasu. Działanie węgli metali alkalicznych na żużle obojętne i zasadowe, zawierające stosunkowo dużo tlenku wapniowego polega na utworzeniu węglanu wapniowego i wodorotlenku sodu lub potasu, które następnie reagują z pozostałymi składnikami żużla.

Dla żużli kwaśnych aktywizowanych węglanami metali alkalicznych pożądany jest dodatek tlenku lub wodorotlenku wapniowego, który reagując z węglanem sodowym lub potasowym wydziela w wyniku reakcji wymiany tęg sodowy względnie potasowy, bardziej aktywny w stosunku do żużla niż węgiel. Wydzielający się równocześnie w wyniku reakcji wymiany węgiel wapniowy działa zarodnikująco oraz uszczelnia tworzącą się strukturę nowych faz, poprawiając własności wytrzymałościowe oraz mrozoodporność tworzywa. Korzystne działanie aktywizujące w przypadku żużli kwaśnych wykazują również wodorotlenki metali alkalicznych w połączeniu z tlenkiem lub wodorotlenkiem wapnia. Otrzymane tym sposobem spoiwo hydrauliczne może być dostarczane na teren budowy w workach lub dostarczane luzem do zakładów prefabrykacji betonowej.

Sposobem według wynalazku można także, po zmieleniu samego żużla pomiedziowego granulowanego, wprowadzić do niego wodny roztwór aktywatora. Może to być jeden z tych związków, które opisano powyżej lub kompozycje tych związków. Ilość wprowadzonego aktywatora wynosi również 3–10% wagowych w stosunku do masy żużla w przeliczeniu na tlenek sodowy lub potasowy. Wodny roztwór aktywatora dodaje się w tym przypadku podczas sporządzania betonu. Proces wiązania i twardnienia spoiwa hydraulicznego według wynalazku, a przez to i betonu, polega głównie na powstawaniu w wyniku reakcji chemicznych, zachodzących pomiędzy zmielonym żużlem pomiedziowym a związkiem chemicznym, zawierającym pierwiastek alkaliczny, niskozasadowych hydrokrzemianów typu CSH, uwodnionych niskozasadowych glinianów i glinokrzemianów typu hydrogranatów, kalcytu, hydrokrzemianów magnezu, mieszanych związków sodowo-potasowych typu HNaCaSiO_4 i alkalicznych uwodnionych glinokrzemianów typu hydronefelinu, analcymu i natrolitu. Te reakcje zachodzą tym łatwiej im więcej fazy szklistej zawiera żużel pomiedziowy. Ponieważ żużel granulowany zawiera dużo fazy szklistej, stąd najbardziej nadaje się on do zastosowania w sposobie według wynalazku.

Otrzymany przy użyciu spoiwa hydraulicznego beton charakteryzuje się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi – wytrzymałość na ściskanie dochodzi do 1000 kg/cm^2 – dużą mrozoodpornością i znacznie wyższą odpornością na korozję chemiczną w porównaniu z innymi betonami. Ponadto betony te są znacznie tańsze niż betony z cementami portlandzkimi i hutniczymi dlatego, że przy ich wytwarzaniu pomija się takie procesy, jak przygotowanie surowca i wypalanie klinkieru.

Przykład 1. Zmielono żużel pomiedziowy granulowany o następującym składzie chemicznym:

Składnik	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
% udziału	43,13	12,60	15,40	17,30	6,60	2,86

Powierzchnia właściwa zmielonego żużla wynosiła $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a. 1 kg żużla zmieszano następnie

z 3 kg piasku normowego, po czym kolejne próby zrobiono:

wodnym roztworem Na_2CO_3

wodnym roztworem NaOH

wodnym roztworem szkła wodnego

wodnym roztworem mieszaniny szkła wodnego i NaOH

Ilość roztworu wodnego zawierającego aktywatory wynosiła w każdym przypadku 0,375 l w stosunku do 1 kg żużla.

Roztwory NaOH i Na_2CO_3 sporządzono z odczynników chemicznych czystych i wody pitnej. Do badań użyto technicznego roztworu szkła wodnego. Po zaformowaniu mieszaninę poddano przyspieszonemu dojrzewaniu poprzez naparzanie w temperaturze 358°K w ciągu 8 godzin. Badania wytrzymałościowe uzyskanych materiałów przeprowadzono bezpośrednio po ostygnięciu. Wytrzymałość materiałów w zależności od rodzaju i ilości aktywatora przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Rodzaj aktywatora	Ilość substancji suchej aktywatora na 1 kg żużla	Wytrzymałość prób kg/cm^2	
		na zginanie	na ściskanie
1. Na_2CO_3	0,04	19,8	89
2. NaOH	0,05	40,0	220
3. Szkło wodne	0,092	59,0	440
4. Szkło wodne + NaOH	0,092 0,02	72,0	750

Przykład II. Zmielono żużel pomiedziowy granulowany o składzie jak w przykładzie I. Powierzchnia właściwa zmielonego żużla wynosiła $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a. Żużel zmieszano z piaskiem i kolejno aktywizowano dodatkami tymi samymi jak w przykładzie I, a następnie przeprowadzono w analogicznych warunkach przyspieszone dojrzewanie. Badania wytrzymałościowe przeprowadzono bezpośrednio po ostygnięciu materiału. Wytrzymałość materiałów przy tych samych rodzajach i ilościach aktywatorów co w przykładzie I przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Rodzaj aktywatora	Wytrzymałość prób kG/cm^2	
	na zginanie	na ściskanie
1. Na_2CO_3	27	105
2. NaOH	35,5	200
3. Szkło wodne	85	649
4. Szkło wodne + NaOH	85	823

Przykład III. Zmielono żużel pomiedziowy granulowany o składzie jak w przykładzie I. Powierzchnia właściwa zmielonego żużla wynosiła $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a. Z żużlem przeprowadzono te same operacje jak w przykładzie I i II, aktywizowano go tymi samymi aktywatorami i w tej samej ilości oraz poddano takiemu samemu dojrzewaniu. Wytrzymałość uzyskanych materiałów przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Rodzaj aktywatora	Wytrzymałość prób kG/cm^2	
	na zginanie	na ściskanie
1. Na_2CO_3	52	275
2. NaOH	58	398
3. Szkło wodne	94	606
4. Szkło wodne + NaOH	100	1005

Przykład IV. Zmielono żużel pomiedziowy granulowany o składzie jak w przykładzie I. Powierzchnia właściwa zmielonego żużla wynosiła $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a. Żużel zmieszano z piaskiem i aktywizowano tymi samymi aktywatorami i w tej samej ilości jak w przykładzie I po czym mieszaninę poddano suszeniu gorącym powietrzem w temperaturze 378°K . Badania wytrzymałościowe przeprowadzono bezpośrednio po wystygnięciu. Wytrzymałość uzyskanych materiałów przedstawia tabela 4.

Tabela 4

Rodzaj aktywatora	Wytrzymałość prób kG/cm^2	
	na zginanie	na ściskanie
1. Na_2CO_3	17	82
2. NaOH	22	270
3. Szkło wodne	35,5	435
4. Szkło wodne + NaOH	30,5	430

Przykład V. Zmielono żużel pomiedziowy granulowany o składzie jak w przykładzie I. Powierzchnia właściwa zmielonego żużla wynosiła $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a. 435 g żużla zmieszano z 15 g wapna hydratyzowanego, 1,5 kg piasku i roztworem wodnym, zawierającym 22,5 g Na_2CO_3 . Ilość roztworu wodnego wynosiła 0,375 l/1 kg mieszaniny żużla i wapna. Po zaformowaniu próbki poddano przyspieszonemu dojrzewaniu naparząc przez 8 godzin w temperaturze 358°K . Wytrzymałość uzyskanych materiałów przedstawia tabela 5.

Tabela 5

Wytrzymałość prób kg/cm^2	
na zginanie	na ściskanie
37	265

Przykład VI. Ta sama próbka co w przykładzie V została po zaformowaniu poddana suszeniu w temperaturze 378°K . Wytrzymałość uzyskanych materiałów przedstawia tabela 6.

Tabela 6

Wytrzymałość prób kg/cm^2	
na zginanie	na ściskanie
17,1	231

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania spoiw hydraulicznych do produkcji betonów, **znamienny tym**, że żuźle pomiedziowe, najkorzystniej granulowane, aktywizuje się przez równoczesne ich zmielenie z dodatkiem aktywatora w postaci stałej, który stanowią związki metali alkalicznych, ewentualnie w połączeniu z tlenkiem wapniowym lub wodorotlenkiem wapniowym, ewentualnie do zmielonych żużli pomiedziowych wprowadza się wodny roztwór aktywatora, stanowiącego związki metali alkalicznych, przy czym ilość aktywatora w stosunku do masy żuźla wynosi 3–10% wagowych w przeliczeniu na tlenek sodowy lub potasowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek metalu alkalicznego stosuje się wodorotlenek metalu alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek metalu alkalicznego stosuje się węglan metalu alkalicznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator stosuje się kompozycje węglanów i wodorotlenków metali alkalicznych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek metalu alkalicznego stosuje się szkło wodne.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator stosuje się mieszaninę szkła wodnego i wodorotlenku metalu alkalicznego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator stosuje się mieszaninę szkła wodnego i węglanu metalu alkalicznego.