

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245721 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438976**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.20 BUP 12/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.30 WUP 40/2024**

(51) MKP:

C04B 14/22 (2006.01)

C04B 18/04 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAREK MACIĄŻEK, Warszawa, PL
WOJCIECH SZUDEK, Nowy Sącz, PL
EWA KAPELUSZNA, Tarnobrzeg, PL
ŁUKASZ GOŁEK, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Mieszanka do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego

PL 245721 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanka do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego o podwyższonych właściwościach mechanicznych.

Autoklawizowany beton komórkowy (ABK) to materiał konstrukcyjno-izolacyjny produkowany najczęściej w formie bloczków, wykorzystywany powszechnie do wykonywania ścian zbrojonych i niezbrojonych, szczególnie w budownictwie jednorodzinnym. Jego cechą charakterystyczną jest bardzo niski współczynnik przewodzenia ciepła (w przedziale 0,08–0,19 W/m·K). Produkowany przemysłowo ABK swoje właściwości uzyskuje w procesie obróbki hydrotermalnej, w autoklawach w temperaturze 180–200°C i pod ciśnieniem nasyconej pary wodnej sięgającym 1,1–1,3 MPa. Taki materiał posiada małą gęstość objętościową (od 300 do 1000 kg/m³), która regulowana jest porowatością, wynikającą z obecności dużej liczby porów zamkniętych wypełnionych powietrzem. Ze względu na całość reakcji zachodzących w procesie wytwarzania autoklawizowanego betonu komórkowego, surowce, użyte do produkcji, składają się głównie z tlenków wapnia CaO (źródło wapnia) i dwutlenku krzemu SiO₂ (źródło krzemionki). W skład tradycyjnego namiaru surowcowego do produkcji ABK wchodzi spoiwo, zawierające najczęściej cement, wapno i gips oraz kruszywo, które stanowi zwykle piasek, popiół lotny, żużel wielkopiecowy, a także inne surowce krzemionkowe. Ponadto namiar surowcowy zawiera środek porotwórczy, zwykle w postaci proszku aluminiowego lub pasty aluminiowej, wodę i składniki dodatkowe, które poprawiają właściwości reologiczne masy. Technologie produkcji betonu komórkowego różnią się między sobą stosowanymi surowcami, jak również ich przygotowaniem do procesu produkcyjnego. Składniki ABK tj. spoiwo, kruszywo, proszek glinowy (w roztworze wodnym z detergentem) oraz woda są mieszane, a następnie wylane do formy, w której wskutek reakcji metalicznego glinu z wodorotlenkiem wapnia i wodą dochodzi do wydzielenia gazowego wodoru i wyrastania masy, a następnie jej stwardnienia. Wstępnie stwardniała masa jest cięta na bloczki i poddawana procesowi obróbki hydrotermalnej (autoklawizacji) przez kilka do kilkunastu godzin, najczęściej 8 h, zwykle w temperaturze 180–200°C i w atmosferze nasyconej pary wodnej o ciśnieniu 1,1–1,3 MPa, dzięki czemu materiał uzyskuje końcową wytrzymałość mechaniczną.

Znane jest z opisu patentowego PL164323 B1 spoiwo do produkcji betonu komórkowego zawierające wagowo: 40–60% popiołu lotnego, 15–40% wapna palonego mielonego, 5–25% żużla konwertorowego oraz 5–12% kamienia gipsowego. Minimalna powierzchnia właściwa surowców wynosi 400 cm²/g wg Blaine'a.

Wynalazek ujawniony w zgłoszeniu patentowym PL304202 A1 dotyczy betonu komórkowego składającego się wagowo z 15–20% wapna palonego, 70–75% popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz 5–15% surowca wtórnego, powstałego podczas odsiarczania gazów metodą dwualkaliczną.

W opisie patentowym PL207649 B1 ujawniono mieszankę do wytwarzania betonu komórkowego składającą się z wapna i/lub cementu, surowca siarczanowego i popiołów lotnych oraz środka powierzchniowo czynnego, spulchniającego i ewentualnie dodatków poprawiających właściwości reologiczne masy zarobowej betonu. Jako popioły lotne stosuje się popioły z kotłów fluidalnych w ilości od 10 do 100% całkowitej ilości tradycyjnych popiołów krzemionkowych, ewentualnie mieszaninę popiołów lotnych krzemionkowych i popiołów z kotłów fluidalnych, o zawartości 50–70% fazy szklistej, korzystnie w proporcji 1:4.

Ze zgłoszenia patentowego PL351969 A1 znany jest sposób wytwarzania betonu komórkowego utwardzanego w autoklawach, przy czym używane są tutaj surowce wiążące i kruszywa, środki porotwórcze i szlasy i/lub woda, które miesza się ze sobą i podczas czasu stężenia jak i przed procesem hydrotermalnym są spieniane pod ciśnieniem. Sposób charakteryzuje się tym, że przy 5–50% zastąpieniu cementu wapnem palonym i/lub wapnem hydratyzowanym i/lub gipsem, miesza się utajoną hydraulicznie mieloną mączkę z żużla hutniczego o powierzchni właściwej według Blaine'a 1500–7000 cm²/g o udziale 1–30% masy razem z innymi komponentami jak szlam piaskowy i/lub szlam z betonu komórkowego z recykulacji i/lub woda, a przed zmieszaniem ze środkiem porotwórczym. W alkalicznym środowisku utworzonym przez produkty hydratacji spoiwa przy wartościach pH=13–14, zawarte w żużlu amorficzne fazy bogate w CaO i SiO₂ zaczynają się rozpuszczać z wytworzeniem fazy C-S-H (I, II). Powstała masa jest cięta w znany sposób jako bloczek formowy oraz utwardzana parą w autoklawach.

W zgłoszeniu patentowym CN103011886 A opisano autoklawizowany beton komórkowy otrzymany po zmieszaniu z wodą, w stosunkach wagowych: 70–80 części popiołu lotnego konwencjonalnego, 10–15 części wapna, 8–12 części cementu, 5,5–6,5 części gipsu oraz 4–6,5 części proszku aluminiowego i 64–70 części wody.

Opis patentowy CN103387412 B dotyczy sposobu wytwarzania betonu komórkowego, w którym do otrzymania mieszanki wykorzystuje się masowo: 35–65% popiołu z odsiarczania spalin, 5–15% cementu portlandzkiego, 10–20% wapna palonego oraz 10–40% żużla ze spalarni odpadów.

Znana jest także z opisu patentowego PL217874 B1 mieszanina surowcowa do wytwarzania autoklawizowanych wyrobów wapienno-piaskowo-popiołowych, składająca się wagowo z: 20,5–61,5% piasku kwarcowego, 5,5–8,0% wapna palonego oraz 20,5–61,5% mielonych popiołów dennych stanowiących odpad powstający przy spalaniu paliw stałych, korzystnie z węgla kamiennego, w kotłach fluidalnych.

Znane i stosowane są technologie produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego (ABK) takie jak np. UNIPOL (uniwersalna technologia polska), PGS (pianogazosilikat), czy też SW (silikat wolnowiązący), które opisano m.in. w publikacji Z. Giergiczny (red.) pt. *Vademecum Technologia Betonu*, GóraŹdże Cement S.A., 2017 dostępnej w Internecie na stronie <https://www.gorazdze.pl/pl/node/9722>. W Polsce najczęściej stosowana jest technologia UNIPOL, której cechą charakterystyczną jest uaktywnianie części kruszywa charakteryzującego się wyjściową powierzchnią właściwą 1500–2500 cm²/g według Blaine'a, poprzez jego zmielenie wspólnie ze spoiwem do dużej powierzchni właściwej, powyżej 2500 cm²/g według Blaine'a, co pozwala na znaczne przyspieszenie reakcji krzemionki ze spoiwem wskutek szybszego jej rozpuszczania. Typowy skład spoiwa do produkcji ABK w technologii UNIPOL przedstawiony m.in. w publikacji H. Jatymowicz, J. Siejko, G. Zapotoczna-Sytek pt.: „Technologia Autoklawizowanego betonu komórkowego”, Arkady, Warszawa 1980, zawiera w „wariacie piaskowym” 38,5% piasku kwarcowego, 34,5% wapna oraz 27% cementu, zaś w „wariacie popiołowym” – 40% popiołów lotnych, 32% wapna, 18% cementu oraz 10% gipsu. Mieszanka betonowa na 1 m³ betonu z udziałem tego spoiwa zawiera: szlam piaskowy – 350 dm³, spoiwo – 260 kg, wodę – 75 dm³, proszek aluminiowy – 410 g, środek powierzchniowo czynny – 1 dm³.

Jak wiadomo z praktyki przemysłowej i opisano m.in. w publikacji G. Zapotoczna-Sytek pt.: „Autoklawizowany beton komórkowy”, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013, skład ilościowy mieszanki do produkcji ABK oraz parametry procesu autoklawizacji projektowane są w taki sposób, aby końcowym produktem reakcji hydrotermalnej był krystaliczny tobermoryt, którego obecność uznawana jest za konieczną do nadania odpowiednio wysokiej wytrzymałości na ściskanie gotowemu wyrobowi.

Zaobserwowano, że powstawaniu kryształów tobermorytu i ich rozrostowi podczas wytwarzania ABK z tradycyjnej mieszanki, towarzyszy wzrost mikroporowatości matrycy ABK, już wcześniej zawierającej pory związane z użyciem środka porotwórczego podczas jej wytwarzania. Ta dodatkowa mikroporowatość stanowi miejsce koncentracji naprężeń i w konsekwencji może prowadzić do obniżenia wytrzymałości na ściskanie gotowego wyrobu.

Niniejszy wynalazek rozwiązuje ten problem techniczny poprzez opracowanie mieszanki do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, której głównym produktem reakcji hydrotermalnej nie jest krystaliczny tobermoryt, tylko amorficzna faza C-S-H, ale jednocześnie zapewniona jest wytrzymałość na ściskanie co najmniej zgodna z normą PN-EN 771-4:2012 „Wymagania dotyczące elementów murowych -- Część 4: Elementy murowe z autoklawizowanego betonu komórkowego”.

Istota mieszanki do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, zawierającej spoiwo o powierzchni właściwej powyżej 2500 cm²/g według Blaine'a i wodę, przy czym spoiwo zawiera źródło krzemionki stanowiące SiO₂, w postaci składnika lub mieszaniny składników wybranych z grupy obejmującej piasek kwarcowy, popiół lotny ze spalania paliw kopalnych, żużel wielkopiecowy oraz spoiwo zawiera także źródło wapnia stanowiące CaO, w postaci składnika lub mieszaniny składników wybranych z grupy obejmującej wapno, popiół lotny ze spalania paliw kopalnych, żużel wielkopiecowy, cement i gips, a stosunek molowy CaO/SiO₂ w mieszance wynosi 0,25–0,95, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że spoiwo zawiera również w ilości 10–90% wagowych stłuczkę szklaną o zawartości fazy szklistej powyżej 90% wagowych, zawartości alkaliów w postaci tlenków Na₂O i K₂O powyżej 10% wagowych oraz zawartości SiO₂ powyżej 60% wagowych.

Korzystnie mieszanka zawiera mikrokruszywo o powierzchni właściwej 1500–2500 cm²/g według Blaine'a.

Ponadto mieszanka zawiera dodatki takie jak środki porotwórcze i środki powierzchniowo czynne.

Mieszanka do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, według wynalazku, mimo iż nie zawiera krystalicznego tobermorytu (lub zawiera jego zmniejszoną ilość) uznawanego dotąd za fazę konieczną do nadania odpowiedniej wytrzymałości gotowemu wyrobowi, pozwala na otrzymanie ABK o podwyższonej wytrzymałości w stosunku do wytrzymałości wskazanej w obowiązujących normach dotyczących betonu komórkowego. Podwyższenie parametrów wytrzymałościowych jest konsekwencją

zmniejszenia porowatości zaczynu i zwiększenia stopnia upakowania jego mikrostruktury oraz wynika ze zwiększonej reaktywności krzemionki znajdującej się w fazie szklistej, w porównaniu do krzemionki znajdującej się w fazie krystalicznej. Wprowadzenie surowca zawierającego powyżej 90% wagowych fazy szklistej i co najmniej 10% wagowych alkaliów (w szczególności jonów Na^+), np. stłuczki szklanej, w hydratyzującym w warunkach autoklawizacji układzie, blokuje spadek wytrzymałości gotowego produktu, poprzez częściowe lub całkowite zahamowanie krystalizacji tobermorytu. Po zakończeniu obróbki hydrotermalnej, końcowym produktem hydratacji jest amorficzna lub semi-krystaliczna faza C-S-H. Matryca taka cechuje się wyższym stopniem upakowania niż w przypadku tradycyjnej mieszanki, prowadzącej do powstawania dużych ilości tobermorytu. Częściowe lub całkowite zatrzymanie krystalizacji tobermorytu jednocześnie skutkuje ograniczeniem lub całkowitym zablokowaniem powstawania dodatkowej porowatości matrycy wynikającej z rozrostu kryształów, czego efektem jest uzyskanie podwyższonej wytrzymałości gotowego produktu.

Dodatkowo, dzięki wprowadzeniu aktywnej krzemionki w fazie szklistej, ulegającej szybszemu rozpuszczeniu od stosowanych tradycyjnie piasków kwarcowych, obniżeniu ulega zużycie energii. To pozwala na skrócenie czasu lub obniżenie temperatury procesu autoklawizacji.

Ponadto zaletą jest także możliwość wprowadzenia do mieszanki surowców odpadowych, często zalegających na składowiskach, a jednocześnie zmniejszenie zużycia surowców naturalnych, przede wszystkim piasku kwarcowego oraz spoiw takich jak np. wapno i cement, których produkcja wiąże się z emisją znacznych ilości CO_2 do atmosfery.

Wynalazek objaśniono poniżej w praktycznych przykładach jego realizacji i na rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono dyfraktogram XRD stłuczki szklanej, wchodzącej w skład mieszanek ABK, a na fig. 2 wykres wytrzymałości na ściskanie zaczynów poddanych autoklawizacji, opisanych w przykładzie 2.

Przykład 1

Przygotowano kostkę z autoklawizowanego betonu komórkowego z następujących składników stanowiących spoiwo (w przeliczeniu na suchą masę):

- 5% wagowych cementu portlandzkiego typu CEM I 42,5R,
- 25% wagowych stłuczki szklanej butelkowej, umytej i zmielonej w młynie kulowym do powierzchni właściwej $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a,
- 70% wagowych popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, zmielonego do powierzchni właściwej $3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ według Blaine'a.

W tabeli 1 przedstawiono skład najważniejszych tlenków w ww. suchych składnikach mieszanki do produkcji ABK.

Tabela 1

Skład chemiczny	[% wagowe]		
	Cement CEM I 42,5R	Stłuczka szklana	Popiół lotny z węgla brunatnego
SiO_2	21,20	73,20	26,20
Al_2O_3	4,32	1,50	4,66
Fe_2O_3	3,26	-	-
CaO	63,63	11,80	37,70
MgO	1,23	0,20	5,34
SO_3	3,14	-	13,48
K_2O	0,55	0,30	1,23
Na_2O	0,26	13,00	0,89
Cl	0,09	-	-

Słuczka szklana, jak wynika z przeprowadzonej analizy XRD, zawierała 100% fazy szklistej, co potwierdza wykres przedstawiony na fig. 1 (brak na dyfraktogramie refleksów pochodzących od faz krystalicznych).

Stosunek molowy ilości źródła wapnia do ilości źródła krzemionki w mieszance wynosił 0,92.

W przeliczeniu na 1 m³ gotowego wyrobu, skład mieszanki do produkcji ABK był następujący: 600 kg/m³ suchych składników (cementu, popiołu lotnego, słuczki szklanej w ww. ilościach), 300 dm³ wody, 350 g proszku glinowego jako środka porotwórczego, 1 dm³ środka powierzchniowo czynnego w postaci dostępnego komercyjnie detergentu. Wszystkie składniki mieszano przez 30 sekund za pomocą pracującego z prędkością 1050 obr/min miksera wyposażonego w mieszadło, a następnie mieszankę wleto do formy o wymiarach 100x100x100 mm i pozostawiono do wyrośnięcia. Po wyrośnięciu mieszanki nadmiar materiału został ścięty do wysokości formy, po czym umieszczony w naparzarce w temperaturze 60°C i poddany wstępnej hydratacji przez 6 godzin. Następnie próbkę rozformowano i umieszczono w autoklawie laboratoryjnym. Autoklawizację prowadzono przez 8 godzin w temperaturze 180°C.

Gotową kostkę ABK poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Gęstość próbki wynosiła około 800 kg/m³. Uzyskano wytrzymałość wynoszącą 6,32 MPa, wyższą niż minimalna klasa wytrzymałości dla betonu klasy gęstości 800 wskazana w normie PN-EN 771-4:2012 tj. 5 MPa. Potwierdza to, że próbka ABK uzyskana z zastosowaniem 25% wagowych słuczki spełnia założone wymagania.

Przykład 2

Przygotowano belki z autoklawizowanych zaczynów z następujących składników mieszanki ABK (w przeliczeniu na suchą masę): spoiwo, w tym:

- cement portlandzki typu CEM I 42,5R, w ilości 5% wagowych
- słuczka szklana butelkowa, umyta i zmielona w młynie kulowym do powierzchni właściwej 4000 cm²/g według Blaine'a, w następujących ilościach:

A. 25% wagowych

B. 50% wagowych

C. 75% wagowych

oraz mikrokruszywo w postaci:

- popiołu fluidalnego o powierzchni właściwej 2400 cm²/g według Blaine'a, w następujących ilościach:

A. 70% wagowych

B. 45% wagowych

C. 20% wagowych.

Dodatkowo przygotowano referencyjny zaczyn (D), zawierający 5% wagowych cementu portlandzkiego i 95% wagowych popiołu fluidalnego, a nie zawierającego słuczki szklanej.

Słuczka szklana, jak wynika z przeprowadzonej analizy XRD, zawierała 100% fazy szklistej, co potwierdza wykres przedstawiony na fig. 1 (brak na dyfraktogramie refleksów pochodzących od faz krystalicznych).

Skład zaczynów przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2

Składnik suchej masy	Zawartość składnika w suchej masie [% wagowe]			
	Próbka A	Próbka B	Próbka C	Próbka D
Cement CEM I 42,5R	5	5	5	5
Mielona słuczka szklana	25	50	75	0
Popiół lotny fluidalny	70	45	20	95

W tabeli 3 przedstawiono skład najważniejszych tlenków w ww. suchych składnikach mieszanki do produkcji ABK.

Tabela 3

Skład chemiczny	[% wagowe]		
	Cement CEM I 42,5R	Stłuczka szklana	Popiół fluidalny
SiO ₂	21,20	73,20	38,29
Al ₂ O ₃	4,32	1,50	26,09
Fe ₂ O ₃	3,26	-	-
CaO	63,63	11,80	15,41
MgO	1,23	0,20	1,47
SO ₃	3,14	-	6,68
K ₂ O	0,55	0,30	1,62
Na ₂ O	0,26	13,00	1,14
Cl	0,09	-	-

Stłuczka szklana, jak wynika z przeprowadzonej analizy XRD, zawierała 100% fazy szklistej, co potwierdza wykres przedstawiony na fig. 1 (brak na dyfraktogramie refleksów pochodzących od faz krystalicznych).

Stosunek molowy ilości źródła wapnia do ilości źródła krzemionki w mieszankach wynosił:

- A. 0,39
- B. 0,31
- C. 0,25
- D. 0,51

Suche masy wymieszano z wodą przy stosunku w/s = 0,5.

Z zaczynów uformowano beleczyki o wymiarach 40x40x160 mm, które dojrzewały w formach w warunkach naturalnych przez 24 godziny. Następnie próbki rozformowano i poddano autoklawizacji w temperaturze 180°C przez 12 godzin. Wytrzymałość na ściskanie próbek po zakończeniu obróbki hydrotermalnej przedstawiono na wykresie (fig. 2). Uzyskane wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskane dla próbek A, B i C, zawierających mieloną stłuczkę szklaną, były co najmniej dwukrotnie wyższe niż dla próbki referencyjnej D, nie zawierającej tego składnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanka do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego, zawierająca spoiwo o powierzchni właściwej powyżej 2500 cm²/g według Blaine'a i wodę, przy czym spoiwo zawiera źródło krzemionki stanowiące SiO₂, w postaci składnika lub mieszaniny składników wybranych z grupy obejmującej piasek kwarcowy, popiół lotny ze spalania paliw kopalnych, żużel wielkopiecowy oraz spoiwo zawiera także źródło wapnia stanowiące CaO, w postaci składnika lub mieszaniny składników wybranych z grupy obejmującej wapno, popiół lotny ze spalania paliw kopalnych, żużel wielkopiecowy, cement i gips, a stosunek molowy CaO/SiO₂ w mieszance wynosi 0,25–0,95, **znamienna tym**, że spoiwo zawiera również w ilości 10–90% wagowych stłuczkę szklaną o zawartości fazy szklistej powyżej 90% wagowych, zawartości alkaliów w postaci tlenków Na₂O i K₂O powyżej 10% wagowych oraz zawartości SiO₂ powyżej 60% wagowych.
2. Mieszanka, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera mikrokruszywo o powierzchni właściwej 1500–2500 cm²/g według Blaine'a.
3. Mieszanka, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera dodatki takie jak środki porotwórcze i środki powierzchniowo czynne.

Rysunki

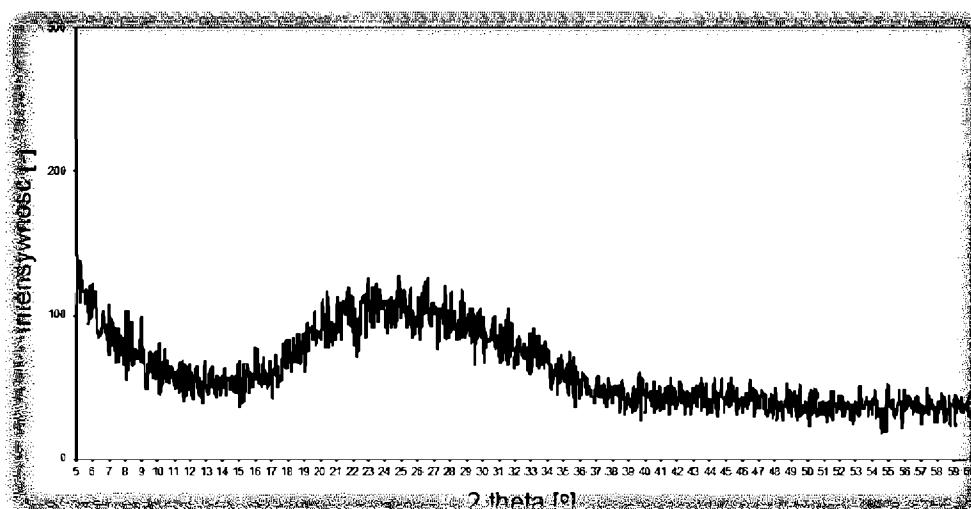


Fig. 1

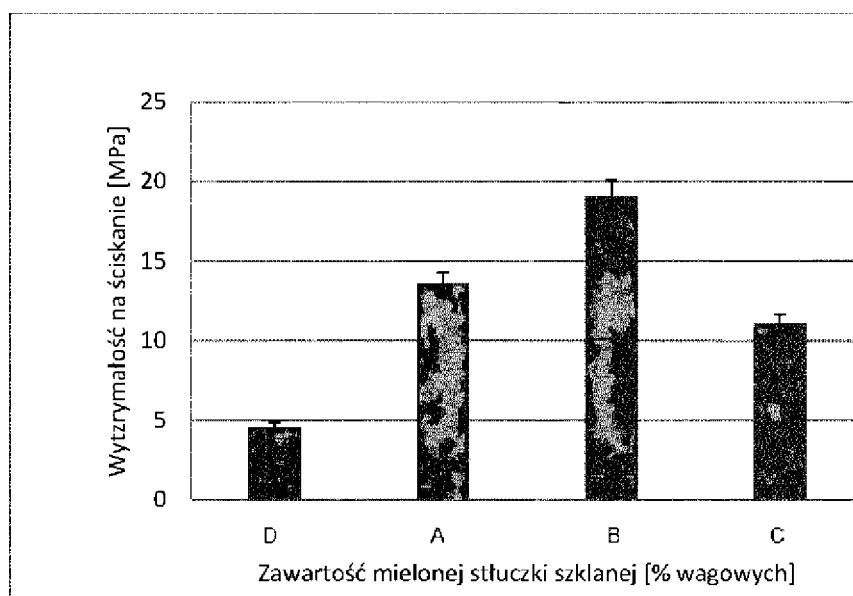


Fig. 2