



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 04 B 1/00
C 04 B 15/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

631 144

⑳① Gesuchsnummer:	422/77	⑦③ Inhaber:	Ytong Aktiengesellschaft, München 19 (DE)
⑳② Anmeldungsdatum:	13.01.1977		
⑳③ Priorität(en):	17.01.1976 DE 2601683	⑦② Erfinder:	Dr. Dieter Hums, Schrobhausen (DE)
⑳④ Patent erteilt:	30.07.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.07.1982	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Kalk-Kieselsäuregemisch und Verfahren zur Herstellung von dampfgehärteten Baustoffen.

⑤⑦ Das Kalk-Kieselsäuregemisch eignet sich insbesondere zur Herstellung dampf-gehärteter Baustoffe. Es enthält eine reaktionsfähige CaO-Komponente und mindestens eine reaktionsfähige SiO₂-Komponente sowie eine fluorhaltige chemisch gefällte Kieselsäure.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kalk-Kieselsäuregemisch, insbesondere zur Herstellung dampfgehärteter Baustoffe, das mindestens eine reaktionsfähige CaO-Komponente und mindestens eine reaktionsfähige SiO_2 -Komponente aufweist, gekennzeichnet durch einen Gehalt an fluorhaltiger chemisch gefällter Kieselsäure.

2. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gefällte Kieselsäure $\text{AlF}_3 \cdot \text{aq}$ in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 4 Gew.-%, enthält.

3. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gefällte Kieselsäure Alkalien, insbesondere in Mengen von Spuren bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, enthält.

4. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure Al_2O_3 in Mengen von 1 bis 4 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, enthält.

5. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure 40 bis 60 Gew.-% H_2O enthält.

6. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure folgende Zusammensetzung aufweist:

85	bis	96	Gew.-%	SiO_2
1	bis	4	Gew.-%	Al_2O_3
1	bis	8	Gew.-%	$\text{AlF}_3 \cdot \text{aq}$
0,01	bis	0,5	Gew.-%	Alkalien
2	bis	8	Gew.-%	Glühverlust.

7. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure eine spezifische Oberfläche von 2 bis 15 m^2/g , insbesondere von 5 bis 10 m^2/g , aufweist und röntgenamorph ist.

8. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure eine chemisch gefällte Kieselsäure der Fluorproduktion ist.

9. Kalk-Kieselsäuregemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch die Kieselsäure in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Feststoffmenge, enthält.

10. Verfahren zur Herstellung von dampfgehärteten Baustoffen, insbesondere von Gasbeton, wobei mindestens eine reaktionsfähige CaO- und mindestens eine reaktionsfähige SiO_2 -Komponente in einen Mischer gegeben, dort unter Zusatz von Treibmitteln 1 bis 3 Minuten gemischt, die Masse in Formwagen gegossen, 3 bis 30 Minuten dem Treibvorgang überlassen, nass geschnitten und im Autoklaven gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der SiO_2 -Komponente zunächst ein Sand einer Körnung von 0 bis 10 mm mit fluorhaltiger chemisch gefällter Kieselsäure und Wasser im Verhältnis von Sand : Kieselsäure : Wasser von 100 : 0,7 : 34 bis 100 : 8 : 36 1 bis 2 Stunden vorgemahlen und der daraus resultierende Sandschlamm anschließend vor dem Mischen mit der CaO-haltigen Komponente gelagert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die CaO- und die SiO_2 -haltige Komponente während 2 Minuten mischt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse nach dem Treibvorgang 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 3 Stunden, steht.

mindestens eine reaktionsfähige CaO- und mindestens eine reaktionsfähige SiO_2 -Komponente aufweist, sowie gegebenenfalls Treibmittel und Wasser, die Herstellung des Gemisches sowie dessen Verwendung.

5 Zur Herstellung von dampfgehärteten Baustoffen werden in der Regel Gemische aus kieselsäurehaltigen Rohstoffen, wie z.B. Sand oder Schlacken, und kalkhaltigen Bindemitteln, wie Feinkalk oder Zement, verwendet. Diese Mischungen werden nach einem Formgebungsprozess in Autoklaven mittels Wasserdampf bei erhöhtem Druck bzw. erhöhten Temperaturen gehärtet. Unter diesen Bedingungen werden die Kieselsäure und die Bindemittel, insbesondere die CaO-Komponente der Bindemittel, gelöst. Die in Lösung gegangenen Komponenten reagieren unter Bildung von Calciumhydrosilikaten (SCH-Phasen), die im dampfgehärteten Baustoff als Bindemittel wirken und dem Material die mechanische Festigkeit verleihen.

Um die Reaktionsfähigkeit während der Autoklavbehandlung zu erhöhen, werden in den Ausgangsgemischen der dampfgehärteten Baustoffe neben dem Bindemittel auch die kieselsäurehaltigen Komponenten fein gemahlen. So mahlt man die bei der Gasbetonproduktion verwendeten Sande auf unter 100 μm auf. Eine weitere Feinstmahlung würde erhebliche Kosten verursachen, und ausserdem sind dem Feinheitsgrad aufgrund der derzeitigen Mahlaggregate Grenzen gesetzt.

Es ist bereits versucht worden, reaktionsfähige, von Haus aus sehr feine Kieselsäuren in Gasbetonmischungen zu verwenden. Die natürlichen und industriellen Produkte dieser Art sind jedoch teuer und in ihrer Zusammensetzung nicht gleichmässig genug. Darüber hinaus stehen sie häufig auch nicht in ausreichender Qualität zur Verfügung, denn sie enthalten zu viele im Autoklavprozess störende Bestandteile.

Ein weiterer erheblicher Nachteil ist, dass die feine Kieselsäure Wasser bindet. Dadurch steigt die Viskosität einer wasserhaltigen Mischung so stark an, dass beispielsweise die Pumpfähigkeit schlecht und der Treibvorgang in einer Gasbetonmischung unvollkommen sein kann. Die angesteifte Masse wird zu spröde und lässt sich auf den herkömmlichen Drahtsägen nicht schneiden.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Kalk-Kieselsäuregemisch sowie ein Verfahren zu schaffen, die sich insbesondere zur Herstellung von dampfgehärteten Baustoffen unter Verwendung feinteiliger Kieselsäure eignen, ohne die aufgezählten Nachteile zu verursachen.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäss:

- a) ein Kalk-Kieselsäuregemisch der eingangs genannten Art, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an fluorhaltiger chemisch gefällter Kieselsäure;
- 50 b) die Herstellung des Kalk-Kieselsäuregemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zur Herstellung der SiO_2 -Komponente ein Sand mit einer Körnung von 0 bis 10 mm mit der chemisch gefällten Kieselsäure vormahlt und letztere mit der CaO-Komponente mischt; sowie
- 55 c) eine Verwendung des vorerwähnten Kalk-Kieselsäuregemisches, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kalk-Kieselsäuregemisch in einem Mischer unter Zusatz von Treibmitteln 1 bis 3 Minuten gemischt, die Masse in Formwagen gegossen, 3 bis 30 Minuten dem Treibvorgang überlassen, nass geschnitten und im Autoklaven gehärtet wird.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Kieselsäure zusätzlich Alkalien in Spuren bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, und Aluminiumoxyd in Mengen von 1,0 bis 4,0 Gew.-%, insbesondere von 2,0 bis 3,0 Gew.-%, sowie Wasser in Mengen von 30,0 bis 70,0 Gew.-%, insbesondere von 40,0 bis 60,0 Gew.-%, enthält. Eine vorzugsweise ver-

Die Erfindung betrifft ein Kalk-Kieselsäuregemisch, insbesondere zur Herstellung dampfgehärteter Baustoffe, das

wendete gefällte Kieselsäure weist als Fluorkomponente AlF_2 . aq auf und hat die folgende Zusammensetzung:

85 bis 96 Gew.-% SiO_2

1 bis 4 Gew.-% Al_2O_3

Spuren bis 1 Gew.-% Alkalien

1 bis 8 Gew.-% AlF_3 . aq

2 bis 8 Gew.-% Glühverlust.

Besonders geeignet ist eine Kieselsäure folgender Zusammensetzung:

91 bis 93 Gew.-% SiO_2

1 bis 3 Gew.-% Al_2O_3

0,01 bis 0,2 Gew.-% Alkalien

2 bis 4 Gew.-% AlF_3 . aq

4 bis 6 Gew.-% Glühverlust.

Eine derartige Kieselsäure fällt beispielsweise bei der Fluorproduktion an und wird derzeit noch deponiert. Da das Material nur sehr langsam austrocknet und somit lange als Schlamm erhalten bleibt, stellt es eine latente Umweltgefahr dar. Es ist ein chemisch gefälltes Abfallprodukt, das entsteht, wenn aus Fluorkieselsäure andere Fluorverbindungen, z.B. Aluminiumfluorid, hergestellt werden. Die gefällte Kieselsäure wird auf Trommelfiltern bis auf ca. 50% Wassergehalt entwässert.

Diese Kieselsäure besitzt eine spezifische Oberfläche, gemessen nach BET, von 2 bis 15 m^2/g , insbesondere von 5 bis 10, und ist röntgenamorph. Sie enthält in der Regel produktionsbedingt noch Wasser, kann daher leicht transportiert und insbesondere bei Verwendung von Branntkalk als CaO -Komponente in dem erfindungsgemässen Gemisch verarbeitet werden, weil der Ablöschprozess und die Viskosität einer wasserhaltigen Mischung durch den Wassergehalt der Kieselsäure begünstigt werden.

Die Zusatzmenge der gefällten Kieselsäure beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Feststoffmenge.

Bei der Herstellung von dampfgehärteten Baustoffen, insbesondere von Gasbeton, unter Verwendung des erfindungsgemässen Kalk-Kieselsäuregemisches geht man allgemein so vor, dass man das Kalk-Kieselsäuregemisch, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, in einen Mischer gibt, dort, unter Zusatz üblicher Mengen von Treibmitteln, 1 bis 3 Minuten, vorzugsweise 2 Minuten, mischt, die Masse in Formenwagen giesst, 3 bis 30 Minuten dem Treibvorgang überlässt, nach dem Erreichen ausreichender Festigkeit schneidet und in einem Autoklaven unter üblichen Sattdampfbedingungen härtet. Dabei geht man zweckmässig so vor, dass man zur Herstellung der SiO_2 -Komponente zunächst einen üblicherweise verwendeten Sand mit einer Körnung von 60 bis 100% $> 100 \mu\text{m}$, vorzugsweise von 75 bis 90% $> 90 \mu\text{m}$, mit der durch Fällen erhaltenen Kieselsäure und Wasser im Verhältnis von Sand : Kieselsäure : Wasser von 100 : 0,7 : 34 bis 100 : 8 : 36 etwa 1 bis 2 Stunden vermahlt und den daraus resultierenden Sandschlamm anschliessend vor dem Mischen mit der CaO -Komponente lagert. Nassmahlung und Lagerung üben in überraschender Weise eine günstige Wirkung auf die Viskosität und das Schneidverhalten der geblähten Mischung aus. Besonders günstig ist es, wenn nach dem Treibvorgang eine Standzeit von 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise von 1,5 bis 3 Stunden, eingehalten wird.

Nach dem neuen Verfahren hergestellte Gasbetonsteine besitzen etwa 10 bis 30% höhere Festigkeiten gegenüber einem Material, das ohne Kieselsäure hergestellt wird. Dabei sind die Einwaagen der üblichen Rohstoffe in den neuen Gemischen unverändert. Bei Erhöhung des Bindemittelanteils, z.B. des Anteils von Brannt- oder Hydratkalk, ist durch den Kieselsäurezusatz eine noch grössere Steigerung der Festigkeit zu erzielen, während ohne Zusatz der Kieselsäure die Festigkeit bereits bei geringfügiger Erhöhung des Bindemittelanteils erheblich abfällt (Überkalken).

Die Verwendung der chemisch gefällten Kieselsäure insbesondere aus der Flussäureproduktion war keineswegs naheliegend. Als wesentlicher Hinderungsgrad dafür gilt der Restgehalt von fluorhaltigen Verbindungen und anderen Verunreinigungen in der Kieselsäure. Denn es musste befürchtet werden, dass unter Autoklavbedingungen Fluor freigesetzt wird und die Autoklavwandungen sowie die Bewehrung der Baustoffe, die sich zur Härtung im Autoklaven befinden, korrodiert werden. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass weder im Abdampf, im Autoklavkondensat sowie in den dampfgehärteten Baustoffen keine beachtlichen Fluorkonzentrationen auftreten. Darüber hinaus war zu befürchten, dass durch die grosse spezifische Oberfläche der Kieselsäure im Sandschlamm erhebliche Viskositätssteigerungen auftreten und der Schlamm seine Pumpfähigkeit verliert. Es wurde jedoch festgestellt, dass direkt nach der Vermischung oder gemeinsamen Vermahlung von Sandschlamm und Kieselsäure die Viskosität geringfügig ansteigt, dass aber nach der Lagerzeit die Viskosität wieder abfällt und sogar niedrigere Werte als ohne Kieselsäurezusatz erreicht. Somit können sogar Schlämme mit höherem Feststoffanteil verarbeitet werden.

Ein weiterer überraschender Effekt ist, dass die Kieselsäure nicht wie erwartet der aufgährenden und ansteigenden Masse Wasser entzieht und zu einer hohen Viskosität während des Treibvorganges führt. Vielmehr blieb der Treibvorgang unbeeinflusst, und es ergab sich dennoch ein stärkerer Austrocknungseffekt der Masse. Diese Austrocknung war jedoch nicht nachteilig, weil die Masse thixotropes Verhalten zeigte und sogar noch scharfkantig geschnitten werden konnte, wobei sich ein porengefügetreues, d.h. unverschmiertes Schnittbild ergab. Insofern lassen sich insbesondere Montagebauteile mit genauen und scharfen Profilen herstellen.

Der synergistische Effekt der insbesondere bei der Fluorherstellung anfallenden chemisch gefällten Kieselsäure in bezug auf die Viskosität und die Festigkeit der dampfgehärteten Produkte wird noch ergänzt durch die besonders günstige Wirkung auf die Austrocknungsschwindung. Denn es konnte festgestellt werden, dass Produkte, die aus den neuen Gemischen hergestellt worden waren, eine geringere Schwindung aufwiesen als Produkte, die nach üblichen Verfahren hergestellt worden sind. Auch diese Wirkung der gefällten Kieselsäure war überraschend, weil bei Erhöhung der Feinheit der kieselsäurehaltigen Komponente in einer Gasebetonmischung die Schwindneigung erhöht wird.

Beispiel

Zur Herstellung von Gasbeton wurden 40 t Rohsand einer Körnung von 0 bis 5 mm und 4 t chemisch gefällte, wasserhaltige Kieselsäure aus der Fluorproduktion sowie 14,6 t Wasser einer kontinuierlich arbeitenden Nassmühle aufgegeben und diese Mischungen im Durchlauf gemahlen. Der anfallende Sandschlamm wurde mehrere Stunden im Rührwerksilo gelagert. Eine Charge des Sandschlammes wird mit ca. 500 kg Bindemittel, bestehend aus Weissfeinkalk und Wasser und ca. 2,0 kg Treibmittel (Aluminiumpulver) in einem hochtourigen Mischer 2 min vermischt. Nach Auslauf in einen Formenwagen gährte die Masse 5 bis 10 min, steifte an und wurde

1½ bis 3 Stunden stehen gelassen. Im Anschluss daran wurde die Masse geschnitten und bei 12 atü im Autoklaven ca. 6 Stunden gehärtet. Im Vergleich mit üblichen Gasbetonsteinen, die unter Verwendung des gleichen Kalkgehaltes und Sandes hergestellt worden waren, ergab sich bei einem Trockenraumgewicht von 0,47 kg/dcm³ (Gasbeton G25) eine Festigkeitssteigerung von 25 kp/cm² auf 31 kp/cm². Da nach

den entsprechenden Normen für G25 eine Druckfestigkeit von 25 kp/cm² verlangt wird, ergibt sich die Möglichkeit, das Trockenraumgewicht zu senken. So wurde das Trockenraumgewicht in der Produktion von 0,49 kg/dm³ auf 0,42 kg/dm³ gesenkt, was zu erheblichen Materialeinsparungen führt. Gleichzeitig verringert sich die Wärmeleitzahl von 0,098 auf 0,083 kcal/mhgrd für das leichtere Produkt.