

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 187378

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 325131

⑤① IntCl⁷

㉒ Data zgłoszenia: 02.03.1998

C04B 14/36
C04B 14/26
C04B 28/06

⑤④

Sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej

④③

Zgłoszenie ogłoszono:

13.09.1999 BUP 19/99

④⑤

O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.06.2004 WUP 06/04

⑦③

Uprawniony z patentu:

Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL
Zakład Surowców Ogniotrwałych
GÓRKA S.A., Trzebinia, PL

⑦②

Twórcy wynalazku:

Andrzej Stok, Kraków, PL
Zofia Konik, Kraków, PL
Wiesław Kurdowski, Kraków, PL
Jan Małolepszy, Kraków, PL
Witold Brylicki, Kraków, PL
Zbigniew Głowacki, Chrzanów, PL
Maia Zastawnik, Pórzeczki, PL
Zenon Duda, Trzebinia, PL
Maria Stachowicz-Ciołczyk, Chrzanów, PL

⑦④

Pełnomocnik:

Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza,
im. Stanisława Staszica

⑤⑦

1. Sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej sporządzonej z materiałów zawierających związki takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany wapniowe i/lub siarczany glinowy oraz tlenku lub wodorotlenku wapnia i gipsu lub anhydrytu, **znamienny tym**, że mieszaninę złożoną z gipsu i/lub anhydrytu oraz surowca wapiennego lub z surowca odpadowego, ewentualnie uzupełnionego gipsem i/lub anhydrytem oraz surowca wapiennego, w takiej proporcji, aby stosunek wagowy CaSO_4/CaO w przeliczeniu na stan wyprażony wynosił od 1,8 do 5,0, wypala się w temperaturze nie niższej niż 1100°C , po czym otrzymany spiek chłodzi się nie wolniej niż 25°C na minutę, a następnie miele się i miesza z materiałami zawierającymi związki takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany wapniowe i/lub z siarczanem glinowym w takiej proporcji aby stosunek wagowy tych związków do sumy CaSO_4 i CaO w mieszance ekspansywnej wynosił 0,15 - 0,50.

PL 187378 B1

Sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej sporządzonej z materiałów zawierających związki takie jak gliniany wapienne, glinosiarczany wapienne i/lub siarczan glinowy oraz tlenku lub wodorotlenku wapnia i gipsu lub anhydrytu, **znamienny tym**, że mieszaninę złożoną z gipsu i/lub anhydrytu oraz surowca wapiennego lub z surowca odpadowego, ewentualnie uzupełnionego gipsem i/lub anhydrytem oraz surowca wapiennego, w takiej proporcji, aby stosunek wagowy CaSO_4/CaO w przeliczeniu na stan wyprażony wynosił od 1,8 do 5,0, wypala się w temperaturze nie niższej niż 1100°C , po czym otrzymany spiek chłodzi się nie wolniej niż 25°C na minutę, a następnie miele się i miesza z materiałami zawierającymi związki takie jak gliniany wapienne, glinosiarczany wapienne i/lub z siarczanem glinowym w takiej proporcji aby stosunek wagowy tych związków do sumy CaSO_4 i CaO w mieszance ekspansywnej wynosił 0,15 - 0,50.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec odpadowy wprowadza się odpad powstały przy oczyszczaniu gazów.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej, znajdującej zastosowanie jako dodatek do cementów ekspansywnych i bezskurczowych.

Znany sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej polega na tym, że cement glinowy zawierający fazę $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, względnie cement siarczanowo-glinowy, zawierający fazę $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ miesza się ze zmielonym tlenkiem lub wodorotlenkiem wapnia i gipsem lub anhydrytem w odpowiednich stosunkach ciężarowych lub ze wspólnie zmieloną mieszaniną tlenku wapnia i gipsu lub anhydrytu. Powstałą mieszankę ekspansywną dodaje się do cementów portlandzkich w ilości 5-25% otrzymując cementy ekspansywne bądź bezskurczowe. W trakcie hydratacji tych cementów powstaje etryngit.

Z polskiego zgłoszenia P-302932 znany jest sposób wytwarzania cementu ekspansywnego polegający na ustaleniu składu, rozdrobnieniu surowców, wypaleniu i przemieleniu klinkieru, który charakteryzuje się tym, że do otrzymanego klinkieru cementu portlandzkiego dodaje się przemieleny łupek przywęglowy w ilości 15 - 30% masy, wagowo w stosunku do produktu końcowego lub przemieleny łupek przywęglowy wypalany w temperaturze $700 - 800^\circ\text{C}$ i przemieleny składnik zawierający trójtlenek siarki SO_3 w stosunku wagowym do Al_2O_3 w produkcie końcowym tak, że $1,6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 \leq 2,1$, przy czym mieszaninę tych składników poddaje się wspólnemu przemiałowi do powierzchni właściwej $3800 - 5000 \text{cm}^2/\text{g}$.

Celem wynalazku jest wytworzenie takiej mieszanki, która dodana do cementu spowoduje powstanie etryngitu w odpowiednim czasie procesu hydratacji cementu ekspansywnego lub bezskurczowego.

Istota wynalazku polega na tym, że mieszaninę złożoną z gipsu i/lub anhydrytu oraz surowca wapiennego lub z surowca odpadowego, korzystnie z oczyszczania gazów, ewentualnie uzupełnionego gipsem i/lub anhydrytem oraz surowca wapiennego w takiej proporcji, aby stosunek wagowy CaSO_4/CaO w przeliczeniu na stan wyprażony wynosił od 1,8 do 5,0, wypala się w temperaturze nie niższej niż 1100°C , po czym otrzymany spiek chłodzi się nie wolniej niż 25°C na minutę. Taki sposób chłodzenia pozwala na zachowanie zdefektowanej, drobno-kryształicznej struktury kryształów CaO i CaSO_4 , które tworzą również poliminerálne ziarna zbudowane z CaO i CaSO_4 , dzięki czemu spiek charakteryzuje się wysoką reaktywnością z glinianem wapiennym i wodą w procesie hydratacji. Następnie spiek, powstały w trakcie wypalania, miele się i miesza z materiałami zawierającymi związki takie jak gliniany wap-

niowe, glinosiarczany wapniowe i/lub z siarczanem glinowym w takiej proporcji aby stosunek wagowy tych związków do sumy CaSO_4 i CaO w mieszance ekspansywnej wynosił 0,15 - 0,50.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymanie wysokiej jakości mieszanki ekspansywnej, która dzięki zdefektowanej strukturze wykazuje wysoką reaktywność z glinianem wapniowym i wodą w procesie hydratacji, co powoduje powstanie etryngitu ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$), gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) i wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) bez wydzielania znaczących ilości ciepła i w odpowiednim czasie hydratacji cementu ekspansywnego lub bezskurczowego.

Przykład:

Wysuszony i zmielony surowiec wapienny, zawierający 55,02% CaO w ilości 33,5% wagowych zmieszano z wysuszonym odpadem z odsiarczania spalin zawierającym SO_3 w ilości 45,5% głównie jako fazę $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, w ilości 66,5%. Mieszaninę wypalono w temperaturze 1150°C w czasie 1 godziny. Uzyskany spiek chłodzono następnie z szybkością 25°C na minutę, po czym zmielono do pozostałości na sicie 4900 oczek/ cm^2 wynoszącej 10%. Spiek o zdefektowanej strukturze, składa się głównie z anhydrytu i tlenku wapnia oraz polimineralnych ziaren zbudowanych z CaO i CaSO_4 .

Zmielony spiek zmieszano z mielonym klinkierem glinowym o zawartości $\text{Al}_2\text{O}_3 = 63\%$ w następującej proporcji:

- klinkier glinowy Górkal-63 - 22%
- spiek - 78%

Skład ziarnowy mieszanki ekspansywnej był następujący:

- zawartość ziaren powyżej $60 \mu\text{m}$ - 15,8%
- zawartość ziaren 45 - $60 \mu\text{m}$ - 14,9%
- zawartość ziaren poniżej $45 \mu\text{m}$ - 69,3%

Otrzymaną mieszankę ekspansywną poddano siedmiodniowemu, testowemu procesowi hydratacji, a następnie wykonano badania dyfraktometryczne. Na dyfraktogramie obserwuje się jako główne fazy etryngit ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$), gips dwuwodny ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) i wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, które współreagując w środowisku wodnym powodują zjawisko ekspansji.

Zmiany ekspansji liniowej zaczynu mieszanki ekspansywnej, przy współczynniku wodno-cementowym $w/c = 0,30$ i temperaturze 21°C , przechowywanej w różnych warunkach wilgotności przedstawione są na rysunku, na którym

- krzywa 1 - odpowiada przechowywaniu próbki w atmosferze wilgotności 55%
- krzywa 2 - odpowiada przechowywaniu próbki w atmosferze wilgotności 98%
- krzywa 3 - odpowiada przechowywaniu próbki w nasyconym, wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

