



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **372230**

(22) Data zgłoszenia: **13.01.2005**

(51) Int.Cl.

**C04B 28/20 (2006.01)**

**C04B 14/04 (2006.01)**

**C04B 14/26 (2006.01)**

---

(54) **Masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**24.07.2006 BUP 15/06**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.06.2008 WUP 06/08**

(73) Uprawniony z patentu:  
**Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**Zdzisław Pytel, Kraków, PL**  
**Wiesław Kudowski, Kraków, PL**  
**Jan Małolepszy, Kraków, PL**  
**Jacek Kocjan, Ogrodzieniec, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**Barbara Kopta, Akademia Górniczo-Hutnicza,  
im. Stanisława Staszica**

---

(57) 1. Masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości składająca się z piasku kwarcowego, wapna palonego oraz dodatku mineralnego, **znamienna tym**, że w charakterze aktywnego dodatku zawiera mielony wapień korzystnie kalcyt lub dolomit w ilości 7,0 - 23% wagowych i/lub mielony chalcedonit w ilości 4,0 - 46% wagowych.

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości.

Masa surowcowa przeznaczona do produkcji wyrobów wapienno piaskowych stanowi mieszaninę piasku kwarcowego i wapna palonego niegaszonego o udziale masowym 92% piasku i 8% wapna. Podane proporcje obu składników w mieszaninie surowcowej odnoszą się do sytuacji, w której zakłada się 100% zawartości krzemionki w piasku oraz 100% aktywności wapna palonego.

Znany z polskiego zgłoszenia P-289444 sposób wytwarzania wyrobów wapienno-piaskowych charakteryzuje się tym, że część mieszaniny wapna palonego i piasku w ilości do 30%, w której udział wagowy wapna palonego wynosi 0 - 7% w stosunku do wyrobu gotowego, poddaje się mieleniu na mokro do uzyskania powierzchni właściwej 3000 - 4000 cm<sup>2</sup>/g, a następnie po zmieszaniu zmieszanych składników z pozostałą ilością mieszaniny piasku i wapna palonego z reaktora stanowiącą 70%, w której udział wagowy wapna wynosi 0 - 9% wagowo w stosunku do wyrobu, surowiec poddaje się formowaniu i wygrzewaniu pod ciśnieniem w autoklawach znanymi metodami lub tym, że ułamek wagowy surowców wapna palonego i piasku do 30%, w którym udział wagowy wapna palonego wynosi do 9% wagowo w stosunku do wyrobu, poddaje się mieleniu na sucho do uzyskania powierzchni właściwej 3000 - 4000 cm<sup>2</sup>/g, a następnie łączy się z pozostałą częścią surowca w mieszadle, nawilża się surowce i poddaje się aktywacji w reaktorze, po czym z tak otrzymanej masy surowcowej formuje się wyroby, które następnie poddaje się wygrzewaniu pod ciśnieniem w autoklawach znanymi metodami. Do części surowców poddawanej mieleniu można dodawać substancje barwiące w ilości do 5% wagowo całego surowca.

Inne rozwiązanie znane ze zgłoszenia P-312161 dotyczy sposobu produkcji wyrobów wapienno-piaskowych o różnej barwie, wytwarzanych zwłaszcza w postaci płyt okładzinowych elewacyjnych. Do mieszaniny piasku kwarcowego z wapnem palonym dodaje się odporny na działanie światła i alkaliów barwiący pigment, w ilości od 0,2% do 15% wagowych w stosunku do masy składników suchych. Komponenty miesza się do uzyskania mieszaniny o jednolitym zabarwieniu, a następnie w znany sposób gasi się, formuje kształtki pod ciśnieniem i autoklawizuje.

Z polskiego opisu patentowego nr 185500 znana jest masa do wytwarzania autoklawizowanego materiału budowlanego, która obok tradycyjnych surowców jak piasek i wapno zawiera domieszkę metakaolinitu w ilości 1-10% wagowych.

Dopuszcza się również zastąpienie wapna palonego odpowiednio przygotowanym spoiwem (opis patentowy PL 174628), otrzymanym w oparciu o popioły lotne z węgla brunatnego. Takie rozwiązania technologiczne wiążą się z modyfikacją składu mieszanki surowcowej.

W wyniku reakcji syntezy zachodzącej w warunkach hydrotermalnych, przebiegającej głównie pomiędzy jonami wapnia i krzemu, powstają produkty z grupy uwodnionych krzemianów wapnia. Głównymi produktami końcowymi reakcji syntezy, obecnymi w wyrobach wapienno-piaskowych otrzymywanych z tradycyjnych surowców ( tj. mieszaniny piasku kwarcowego z wapnem palonym) jest amorficzna faza C-S-H oraz krystaliczny tobermoryt.

Produkowane obecnie wyroby uzyskują zwykle wytrzymałość na ściskanie odpowiadającą klasie 10 i 15, a w wyjątkowych przypadkach 20, natomiast na rynku materiałów budowlanych istnieje zapotrzebowanie na tego typu wyroby w klasie 30 i wyższej.

Celem wynalazku jest opracowanie składu masy surowcowej oraz wprowadzenie takich dodatków mineralnych, aby wyroby silikatowe charakteryzowały się zwiększoną wytrzymałością.

Istotę wynalazku stanowi masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości, która obok podstawowych surowców piasku kwarcowego w ilości 45 - 90% oraz wapna palonego w ilości 6 - 9 % zawiera dodatek mineralny w postaci mielonego wapienia w ilości 7,0 - 23% wagowych i/lub mielonego chalcedonitu w ilości 4,0 do 46% wagowych.

Wprowadzenie do składu surowcowego aktywnych dodatków mineralnych według wynalazku w sposób korzystny modyfikuje przebieg procesów chemicznych zachodzących podczas autoklawizacji wyrobów wapienno-piaskowych, w efekcie czego uzyskujemy poprawę ich cech wytrzymałościowych.

Dodatki te w warunkach hydrotermalnych reagują z wapnem i krzemionką tworząc odrębne fazy mineralne lub dodatkowe ilości fazy C-S-H

Jako aktywny dodatek mineralny wprowadza się surowce węglanowe (kalcyt lub dolomit), które tworzą niezależną fazę mineralną w postaci skautytu, będącego węglano-krzemianem wapniowym o wzorze strukturalnym Ca<sub>7</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. Produkt ten, występujący zazwyczaj w postaci amorficznej, posiada właściwości wiążące, a zatem jego obecność, podobnie jak faza C-S-H, wpływa korzystnie na kształtowanie się właściwości mechanicznych tworzyw autoklawizowanych. W przypadku

współwystępowania skautytu i fazy C-S-H uzyskuje się efekt synergiczny, polegający na wzajemnym wspomaganii obu produktów reakcji syntezy przebiegającej w warunkach hydrotermalnych, co wpływa na podwyższenie właściwości wytrzymałościowych otrzymanych wyrobów.

Podobny efekt można uzyskać modyfikując skład tradycyjnej mieszaniny surowcowej dodatkiem mineralnym w postaci naturalnego chalcedonitu, który jest nośnikiem aktywnych chemicznie form, głównie  $\text{SiO}_2$  i w mniejszym stopniu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skala ta składająca się głównie z chalcedonu tj, skrytokryształicznej odmiany kwarcu, w środowisku o wysokim pH wywołanym obecnością nasyconego roztworu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , łatwo przechodzi do fazy ciekłej, w której są również obecne jony  $\text{Ca}^{+2}$ , pochodzące z dysocjacji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . W wyniku tego powstają sprzyjające warunki do przebiegu reakcji chemicznej pomiędzy jonami wapniowymi i krzemowymi, w efekcie czego tworzy się faza C-S-H. Powstająca faza C-S-H na bazie aktywnej krzemionki pochodzącej z rozpuszczania chalcedonitu, stanowi dodatkową ilość tego produktu, wpływając tym samym na wzrost ogólnej jego zawartości w wyrobie gotowym. Dzięki takiej modyfikacji składu mieszaniny surowcowej uzyskujemy tworzywo charakteryzujące się wytrzymałością na ściskanie, pozwalającą zakwalifikować je do klasy 30 i wyższej.

Bardzo korzystny efekt poprawy cech wytrzymałościowych wyrobów wapienno-piaskowych obserwuje się w przypadku łącznego stosowania mielonego wapienia i mielonego chalcedonitu. Dodatki te wprowadzone w odpowiednich ilościach do mieszaniny piasku i wapna palonego, zapewniają uzyskanie autoklawizowanych tworzyw wapienno-piaskowych, wykazujących wysoką wytrzymałość na ściskanie, w granicach wymaganych klasą 40 i wyższej. W tym przypadku występuje synergiczne oddziaływanie obu rodzajów dodatków mineralnych na poprawę cech wytrzymałościowych uzyskiwanych tworzyw, co potwierdzają pozytywne wyniki badań

#### Przykład 1

W celu określenia wpływu i efektywności stosowania dodatków mineralnych, według wynalazku, na właściwości fizyczne próbek uzyskiwanych z mas o różnym składzie, próbki autoklawizowanych tworzyw wapienno-piaskowych otrzymywano każdorazowo według tej samej procedury. Procedura ta polega na tym, że po odważeniu wymaganych ilości poszczególnych składników masy, surowce poddaje się procesowi homogenizacji w dwóch etapach, w pierwszej kolejności na sucho, a następnie po dodaniu odpowiedniej ilości wody. Przygotowaną w ten sposób mieszaninę surowcową umieszczano w hermetycznych naczyniach szklanych i poddano procesowi ogrzewania w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  w czasie 2 godzin. Po zakończeniu tego procesu, którego celem jest przede wszystkim hydratacja wolnego wapna, a tym samym wyeliminowanie niekorzystnych zjawisk spowodowanych nierównomiernymi zmianami wolumetrycznymi wywołanymi opóźnioną hydratacją  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  obecnych w wapnie, formowano próbki w postaci walców o wymiarach  $25 \times 25$  mm. Prasowanie walców odbywało się dwustopniowo, z międzystopniowym odpowietrzaniem, przy wartościach ciśnień odpowiednio równych 10 i 20 MPa. Następnie próbki poddawano obróbce w autoklawie, przy czym warunki obróbki hydrotermalnej próbek były następujące:

temperatura pary wodnej nasyconej	180°C
ciśnienie pary wodnej nasyconej	1,02 MPa
czas obróbki hydrotermalnej	8 godzin

Wpływ zastosowanych dodatków mineralnych według wynalazku na jakość tworzyw oceniano na podstawie analizy porównawczej podstawowych właściwości tworzyw wapienno-piaskowych uzyskanych z ich udziałem w odniesieniu do właściwości próbek tworzywa otrzymanego z masy surowcowej o tradycyjnym składzie (masa 0). Skład masy 0

piasek kwarcowy (uziarnienie poniżej 0,5 mm)	91%
wapno palone (niegaszone) o aktywności 88,9%	9%
woda (woda/ilość suchych składników)	w/s=0,1

właściwości próbek tworzyw autoklawizowanych wykonanych z w/w masy 0

Symbol próbki	Gęstość objętościowa $C_0$ kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie $R_c$ MPa
WP-0	1578	18,8

Skład masy surowcowej według wynalazku z udziałem mielonego wapienia:

piasek kwarcowy (uziarnienie poniżej 0,5 mm)	70,2 - 84,3%
wapno palone (niegaszone) o aktywności 88,3%	6,9 - 8,4%
mączka wapienna (uziarnienie 0 – 80 $\mu\text{m}$ )	7,3 - 22,9% (8,15,20,30)% sumy zawartości wapna i piasku
woda (woda/ilość suchych składników)	w/s =0,1

Właściwości próbek tworzyw autoklawizowanych z udziałem mielonego wapienia przedstawiono w tabeli

Symbol próbki	Udział mielonego wapienia	Gęstość objętościowa $C_0$ kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie $R_c$ MPa
MW-8	8%	1700	22,1
MW-15	15%	1730	23,1
MW-20	20%	1770	24,7
MW-30	30%	1810	27,3

#### Przykład 2

Procedura postępowania jak w przykładzie 1

Skład masy surowcowej z udziałem mielonego chalcedonitu

piasek kwarcowy (uziarnienie poniżej 0,5 mm) 45,5 - 86,5%

wapno palone (niegaszone) o aktywności 88,3% 9%

mielony chalcedonit (uziarnienie 0 – 60  $\mu$ m) 4,5 - 45,5% (5,10,15,25,50)%  
substytucji piasku

woda (woda/ilość suchych składników) w/s = 0,1

Właściwości próbek tworzyw autoklawizowanych z udziałem mielonego chalcedonitu przedstawiono w tabeli

Symbol próbki	Udział mielonego chalcedonitu	Gęstość objętościowa $C_0$ kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie $R_c$ MPa
CHL-5	5%	1710	23,2
CHL-10	10%	1750	26,6
CHL-15	15%	1770	36,1
CHL-25	25%	1754	49,3
CHL-50	50%	1665	63,0

#### Przykład 3

Procedura postępowania jak w przykładzie 1

Skład masy surowcowej z udziałem mielonego wapienia i mielonego chalcedonitu

piasek kwarcowy (uziarnienie poniżej 0,5 mm) 57 - 78,7% wagowych

wapno palone (niegaszone) o aktywności 88,3% 7,5 - 8,2% wagowych

mączka wapienna (uziarnienie 0 -80  $\mu$ m) 9 - 16,5% (10,20)% sumy zawartości suchych  
składników masy

mielony chalcedonit (uziarnienie 0 – 60  $\mu$ m) 4,1 - 20,7% (5,10,15,20,25)% substytucji piasku

woda (woda/ilość suchych składników)

w/s =0,1

Właściwości próbek tworzyw autoklawizowanych z udziałem mielonego chalcedonitu przedstawiono w tabeli

Symbol próbki	Udział mielonego chalcedonitu	Udział mielonego wapienia	Gęstość objętościowa $C_0$ kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie $R_c$ MPa
CHL-5-MW-10	5%	10%	1710	23,2
CHL-10-MW-10	10%	10%	1750	26,6
CHL-15-MW-10	15%	10%	1770	36,1
CHL-20-MW-20	20%	20%	1800	39,9
CHL-25-MW-20	25%	20%	1815	56,5
CHL-25-MW-10	25%	10%	1810	57,1

## Zastrzeżenia patentowe

1. Masa na wyroby wapienno-piaskowe o podwyższonej wytrzymałości składająca się z piasku kwarcowego, wapna palonego oraz dodatku mineralnego, **znamienna tym**, że w charakterze aktywnego dodatku zawiera mielony wapień korzystnie kalcyt lub dolomit w ilości 7,0 - 23% wagowych i/lub mielony chalcedonit w ilości 4,0 - 46% wagowych.

2. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera w % wagowych piasek kwarcowy w ilości 70 - 85%, wapno palone w ilości 7 - 8,5%, mielony wapień o uziarnieniu poniżej 80  $\mu\text{m}$  w ilości 7,5 - 23% oraz wodę w ilości 10% masy suchych składników.

3. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera w % wagowych piasek kwarcowy w ilości 45 - 86%, wapno palone w ilości 9%, mielony chalcedonit o uziarnieniu poniżej 60  $\mu\text{m}$  w ilości 4,5 - 45,5% oraz wodę w ilości 10% masy suchych składników.

4. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera w % wagowych piasek kwarcowy w ilości 57 - 79%, wapno palone w ilości 7,5 - 8,5%, mielony wapień o uziarnieniu poniżej 80  $\mu\text{m}$  w ilości 9,0 - 15%, mielony chalcedonit o uziarnieniu poniżej 60  $\mu\text{m}$  w ilości 4,1 - 29,7% oraz wodę w ilości 10% masy suchych składników.

