

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **205475**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **388602**

(22) Data zgłoszenia: **25.04.2005**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
374628

(51) Int.Cl.
C04B 22/00 (2006.01)
C04B 22/06 (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)

(54)

**Sposób otrzymywania ekspansywnego
glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

30.10.2006 BUP 22/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2010 WUP 04/10

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA, KRAKÓW, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ STOK, KRAKÓW, PL
ZOFIA KONIK, KRAKÓW, PL
JAN MAŁOLEPSZY, KRAKÓW, PL
WOJCIECH ROSZCZYŃSKI, KRAKÓW, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 205475 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ekspansywnego glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu, który znajduje zastosowanie do wytwarzania cementów o własnościach ekspansywnych, a także specjalnych spoiw wiążących o w/w właściwościach.

Znany sposób otrzymywania dodatków szybkotwardniejącego, wysokowytrzymałościowego i ekspansywnego polega na wymieszaniu w odpowiedniej proporcji spieku zawierającego związek Kleina lub faz glinianowych z gipsem i/lub anhydrytem oraz wodorotlenkiem i/lub tlenkiem wapniowym.

Z polskiego opisu patentowego 187378 znany jest sposób otrzymywania mieszanki ekspansywnej, znajdującej zastosowanie jako dodatek do cementów ekspansywnych i bezskurczowych, polegający 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, drobnokrystalicznej 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 wapniowym i wodą w procesie hydratacji. Następnie spiek, powstały w trakcie wypalania, miele się i miesza z materiałami zawierającymi związki takie jak gliniany wapniowe, glino-siarczany 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.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że wysuszone i zmielone komponenty takie jak boksyt i/lub wodorotlenek glinu lub odpady z przemysłu aluminiowego, gips naturalny lub reagips, surowiec wapienny pochodzenia naturalnego lub odpadowy wypala się w temperaturze $1000 - 1190^\circ\text{C}$, następnie chłodzi i miele do uziarnienia 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/ cm^2 , przy czym komponenty zestawia się w takich proporcjach, wyrażonych w % wagowych, aby ilość fazy $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$) wynosiła od 24,9 do 33,8%, ilość fazy CaSO_4 wynosiła 46,0 do 55,6%, a ilość fazy CaC wynosiła 19,4% do 27,1%.

Wypalony dodatek stanowi różne matryce $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ z wbudowanym tlenkiem wapniowym lub tlenkiem wapniowym i siarczanem wapniowym oraz matryce anhydrytowe z wbudowanym tlenkiem wapniowym i dzięki temu w procesie hydratacji tych dodatków powstaje ettryngit o różnych własnościach i różnej morfologii, pozwala to na uzyskanie cementów i specjalnych spoiw wiążących o własnościach ekspansywnych.

Zakresy proporcji, w procentach wagowych ekspansywnego dodatku glino-siarczanowo-wapniowego przedstawiono na trójskładnikowym diagramie $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} - \text{CaSO}_4 - \text{CaO}$ (rys).

Przykład

W celu otrzymania dodatku ekspansywnego zmieszano wysuszone i zmielone składniki

boksyt o zawartości 71% Al_2O_3	w ilości 14% wagowych
reagips o zawartości 43,3% SO_3	w ilości 49,3% „
kamień wapienny o zawartości 55% CaO	„ 36,7% „

Po ich zmieszaniu i homogenizacji wypalono je w temperaturze 1180°C w czasie 1 godziny, a następnie schłodzono i zmielono do uziarnienia 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/ cm^2

Uzyskany dodatek ekspansywny jak wykazały badania zawiera 92,8% sumy podstawowych składników mineralnych tj. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, CaSO_4 i CaO . Ilości tych składników w przeliczeniu na 100% są następujące: $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ - 27,9%, CaSO_4 - 49,9% i CaO - 22,2%.

Dodatek ekspansywny charakteryzuje się ekspansją swobodną wynoszącą 16% po 2 dniach hydratacji w atmosferze o wilgotności 98%.

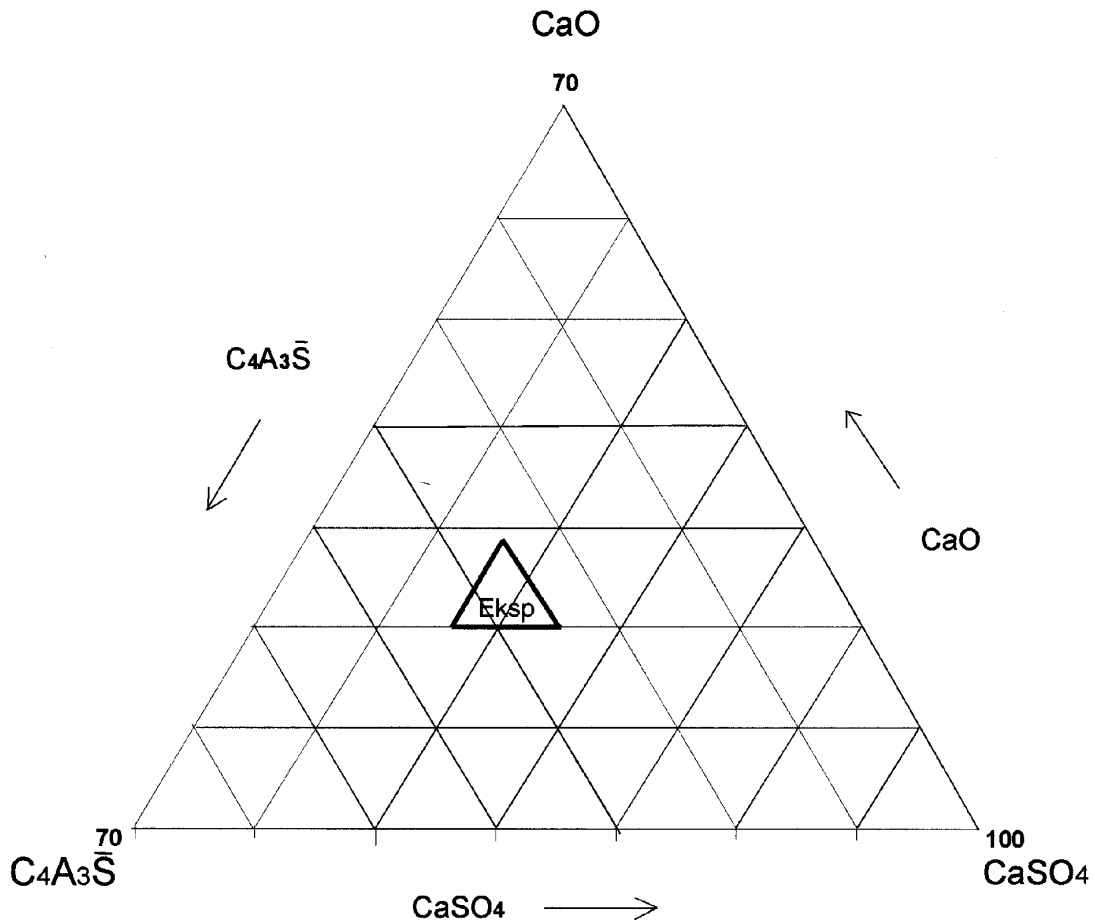
W procesie hydratacji dodatku ekspansywnego ettryngit tworzy się pomiędzy trzecim a siódmym dniem hydratacji i charakteryzuje się strukturą drobnokrystalicznych koloidalnych skupień.

Otrzymany dodatek poddano testowemu procesowi hydratacji, a następnie wykonano badania dyfraktometryczne hydratyzowanych zaczynów oraz badania metodą elektronowej mikroskopii skaningowej SEMEDS. Na rentgenogramach zaczynów obserwuje się maksima dyfrakcyjne odpowiadające fazie ettryngitu ($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$), które charakteryzują się różną intensywnością. Ponadto obserwuje się maksima dyfrakcyjne odpowiadające fazie gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i związku Kleina ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania ekspansywnego glino-siarczanowo-wapniowego dodatku do cementu zawierającego związki takie jak gliniany wapniowe, glinosiarczany wapniowe i/lub siarczan glinowy oraz tlenek lub wodorotlenek wapnia, gips lub anhydryt, otrzymany drogą wypalania, **znamienny tym**, że wysuszone i zmielone komponenty takie jak boksyt i/lub wodorotlenek glinu lub odpady z przemysłu aluminiowego, gips naturalny lub reagips, surowiec wapienny pochodzenia naturalnego lub odpadowy wypala się w temperaturze 1000 - 1190°C, następnie chłodzi i miele do uziarnienia 10% pozostałości na sicie 4900 oczek/cm², przy czym komponenty zestawia się w takich proporcjach, wyrażonych w % wagowych, aby ilość fazy $C_4A_3\bar{S}$ ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$) wynosiła od 24,9 do 33,8%, ilość fazy $CaSO_4$ wynosiła 46,0 do 55,6%, a ilość fazy CaO wynosiła 19,4% do 27,1%.

Rysunek



Rys Trójskładnikowy diagram $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4$ - CaO z naniesionym obszarem składu dodatków ekspansywnych (Eksp)

