

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229864**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401393**

(51) Int.Cl.
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 28/06 (2006.01)
C04B 18/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **29.10.2012**

(54)

Sposób otrzymywania cementu bezskurczowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.06.2013 BUP 12/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2018 WUP 08/18

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL
JERZY DYCZEK, Kraków, PL
ZOFIA KONIK, Kraków, PL
MICHAŁ PYZALSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Agnieszka Staniszevska

PL 229864 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cementu bezskurczowego, znajdujący zastosowanie w budownictwie specjalnym np. w budowie i naprawie płyt lotniskowych oraz do wszelkich napraw wymagających szybkiego przyrostu wytrzymałości.

Znany sposób otrzymywania cementu bezskurczowego polega na tym, że do cementu portlandzkiego wprowadza się w odpowiedniej proporcji dodatek szybkoztwardniejący otrzymany sposobem wg wynalazku PL 204634, który wytwarza się przez zmieszanie zmielonego klinkieru glinowego, zawierającego gliniany wapniowe (CA) i (C₁₂A₇) z komponentem anhydrytowo-wapniowym (CaSO₄-CaO) o różnej proporcji CaSO₄ do CaO, powstałym przez wypalenie w temperaturze 900 do 1180°C mieszaniny gipsu oraz surowca wapiennego w stosunku wymaganym dla odpowiedniego rodzaju dodatku, następnie schłodzenie nie szybciej niż 20°/min. i zmielenie go do pozostałości na sicie 4900 oczek/cm² wynoszącej 10%.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P-341784 znana jest szybkoztwardniejąca mieszanka spoiwowa, zawierająca wolny od dodatków siarczanowych hydrauliczny składnik spoiwowy, zwłaszcza zmielony oraz składnik przyspieszający twerdnienie, jako regulator wytrzymałości wczesnej i przebiegu powstawania wytrzymałości wczesnej zawiera mieszaninę węglańu sodu i węglańu potasu w stosunku ilościowym ustalonym dla danego zastosowania. Sposób regulowania wytrzymałości wczesnej i przebiegu powstawania wytrzymałości wczesnej mieszanki spoiwowej, zwłaszcza mieszanki spoiwowej według wynalazku, charakteryzuje się tym, że do mieszanki spoiwowej dodaje się mieszaninę przyspieszającą twerdnienie mieszanki spoiwowej, złożoną z węglańu sodu i węglańu potasu, przy czym przebieg powstawania wytrzymałości przyspiesza się przez zwiększenie w tej mieszaninie zawartości węglańu potasu względem zawartości węglańu sodu. Z opisu patentowego CN 2219188 znana jest kompozycja cementowa zawierająca popiół lotny poddany uprzednio kontrolowanej obróbce, polegającej na wstępnej hydratacji w wodnym roztworze Ca(OH)₂. Popiół lotny poddany wstępnej hydratacji w wodnym roztworze Ca(OH)₂, stanowi cenny dodatek do cementu i wykazuje odmienną strukturę i zmianę składu fazowego w porównaniu do popiołu wyjściowego, co wpływa korzystnie na wytrzymałość zaprawy i betonu i dynamikę jej narastania z upływem czasu.

Z polskiego opisu patentowego PL209288 znane jest zastosowanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego, zawierających ponad 60% frakcji o uziarnieniu poniżej 30 μm w ilości 1 do 40% wagowych, do wytwarzania betonów i zapraw.

Ze zgłoszenia P-333092 znany jest cement o podwyższonej wytrzymałości początkowej i zwiększonej odporności na korozję, który składa się z 50–95% wagowych klinkieru portlandzkiego, 1–50% wagowych popiołów siarczano-wapniowych z kotłów fluidalnych oraz ewentualnie regulatora czasu wiązania w ilości 0–5% wagowych i innych dodatków modyfikujących w ilości 0–20% wagowych.

Ze zgłoszenia P-357459 znany jest sposób wytwarzania spoiw mieszanych na bazie popiołów lotnych, który charakteryzuje się tym, że zaktywowany mechanicznie popiół lotny konwencjonalny zwany Megapar A w ilości 65–80% wagowych miesza się z cementem portlandzkim w ilości 10–25% wagowych oraz wapnem palonym lub hydratyzowanym w ilości 3–12% wagowych i powstałą mieszanekę poddaje się mieleniu w młynie wibracyjnym aż do całkowitego zhomogenizowania.

Przedstawione cementy są cementami w skład których wchodzi popioły lotne ale nie są cementami bezskurczowymi.

Istota wynalazku polega na tym, że do cementu portlandzkiego CEM I w ilości od 76 do 90% wagowych, wprowadza się cement glinowy, korzystnie marki „Górkal-40” w ilości od 0 do 6% wagowych, zawierający fazy glinowe takie jak glinian jednowapniowy – CA i majenit – C₁₂A₇ oraz odpadowy popiół lotny nierozfrakcjonowany w ilości od 8,5 do 24% wagowych lub frakcję o uziarnieniu 0–30 μm w ilości od 15 do 24% wagowych lub frakcję o uziarnieniu 30–100 μm w ilości od 15 do 24% wagowych, otrzymany przy spalaniu węgla brunatnego i zawierający glinosiarczan wapnia (C₄A₃Ŝ), rozpuszczalny anhydryt (CaSO₄), reaktywne tlenki takie jak: hematyt (Fe₂O₃), tlenek glinu (Al₂O₃) i krzemionkę (SiO₂).

Dzięki temu w procesie hydratacji powstają ettryngity glinowy (C₃A·3CaSO₄·32H₂O) i żelazisty (C₃F·3CaSO₄·32H₂O) zapewniające kontrolowaną ekspansję. Powstają również uwodnione gliniany wapnia i uwodnione krzemiany wapnia, które w procesie hydratacji zapewniają korzystne wytrzymałości końcowe.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie cementu bezskurczowego dzięki mechanizmowi powstawania ettryngitu C₃A·3CaSO₄·32H₂O. Największe znaczenie w powstawaniu tej fazy mają

dwa bezwodne związki CA oraz $C_4A_3\dot{S}$ oraz uwodnione gliniany wapnia, które stanowią mieszaninę glinianów heksagonalnych C_2AH_8 oraz regularnego C_3AH_6 . Hydraty powstają w procesie uwadniania cementu glinowego. Cement bezskurczowy otrzymujemy dzięki kontrolowanej reakcji powstawania ettrygity w pierwszych trzech dniach trwania procesu hydratacji. Proces kontrolowanej ekspansji zależy przede wszystkim od ilościowego składu reagentów w układzie $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$.

Przykład 1

W celu otrzymania cementu bezskurczowego o wysokiej wytrzymałości początkowej zmieszano cement portlandzki o klasie wytrzymałości 42,5 R w ilości 80% wagowych z frakcją ziarnową 30–100 μm odpadowego popiołu lotnego otrzymanego przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów”, stanowiącą 23% wagowych odpadowego popiołu – w ilości 16% wagowych oraz z cementem glinowym marki „Górkał-40” w ilości 4% wagowych.

W procesie hydratacji cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R z frakcją 30–100 μm odpadowego popiołu lotnego i cementem glinowym marki „Górkał-40” w pierwszych godzinach powstają drobnoziarniste ettryngity glinowy i żelazisty oraz uwodnione gliniany wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia.

Do przeprowadzenia badań sporządzono zaprawę, w której stosunek cementu do piasku normowego wynosił 1: 2,75 a W/C wynosi 0,45.

Próbki przetrzymywano w nasyconym wodnym roztworze $Ca(OH)_2$

Otrzymany cement charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do cementu nie dotowanego popiołem lotnym otrzymanym przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów”.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zmiany liniowe zapraw wykonanych z użyciem cementu wg wynalazku i cementu „Górażdże” 42,5R podano w poniższej tabeli.

Wytrzymałość na ściskanie w MPa						Zmiany liniowe w mm/m				
Dni	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
Cement bezskurczowy	14,7	31,2	37,3	47,0	58,7	0,04	0,05	0,07	0,12	0,17
Cement Górażdże 42,5 R	9,5	28,1	41,4	50,8	64,3	0,00	- 0,02	- 0,04	- 0,04	- 0,07

Przykład 2

W celu otrzymania cementu bezskurczowego o wysokiej wytrzymałości początkowej zmieszano cement portlandzki o klasie wytrzymałości 42,5 R w ilości 90% wagowych odpadowego nierozfrakcjonowanego popiołu lotnego otrzymanego przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów” w ilości 8,5% wagowych oraz z cementem glinowym marki „Górkał-40” w ilości 1,5% wagowych.

W procesie hydratacji cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R z odpadowym popiołem lotnym i cementem glinowym marki „Górkał-40” w pierwszych godzinach powstają drobnoziarniste ettryngity glinowy i żelazisty oraz uwodnione gliniany wapnia i uwodnione krzemiany wapnia.

Do przeprowadzenia badań sporządzono zaprawę, w której stosunek cementu do piasku normowego wynosił 1: 2,75 a W/C wynosi 0,45.

Próbki przetrzymywano w nasyconym wodnym roztworze $Ca(OH)_2$.

Otrzymany cement charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do cementu nie dotowanego popiołem lotnym otrzymanym przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów”.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zmiany liniowe zapraw wykonanych z użyciem cementu wg wynalazku i cementu „Górażdże” 42,5R podano w poniższej tabeli.

Wytrzymałość na ściskanie w MPa						Zmiany liniowe w mm/m				
Dni	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
Cement bezscurczowy	16,1	32,6	41,8	52,8	65,1	0,02	0,03	0,06	0,06	0,16
Cement Góraźdze 42,5 R	9,5	28,1	41,4	50,8	64,3	0,00	- 0,02	- 0,04	- 0,04	- 0,07

Przykład 3

Do cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R w ilości 80% wagowych dodano frakcję ziarnową 0-30 μm odpadowego popiołu lotnego otrzymanego przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów” stanowiącą 39% wagowych odpadowego popiołu lotnego – w ilości 16% wagowych oraz z cementem glinowym marki "Górkal-40" w ilości 4% wagowych.

W procesie hydratacji cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R z frakcją 0–30 μm odpadowego popiołu lotnego i cementem glinowym marki "Górkal-40" w pierwszych godzinach powstają drobnoziarniste ettryngity glinowy i żelazisty oraz uwodnione gliniany wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia.

Do przeprowadzenia badań sporządzono zaprawę, w której stosunek cementu do piasku normowego wynosił 1: 2,75 a W/C wynosi 0,45.

Próbki przetrzymywano w nasyconym wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Otrzymany cement charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do cementu nie dotowanego popiołem lotnym otrzymanym przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów”.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zmiany liniowe zapraw wykonanych z użyciem cementu wg wynalazku i cementu „Góraźdze” 42,5R podano w poniższej tabeli.

Wytrzymałość na ściskanie w MPa						Zmiany liniowe w mm/m				
Dni	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
Cement bezscurczowy	20,2	38,4	47,7	56,9	70,1	0,04	0,14	0,14	0,19	0,26
Cement Góraźdze 42,5 R	9,5	28,1	41,4	50,8	64,3	0,00	- 0,02	- 0,04	- 0,04	- 0,07

Przykład 4

Do cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R w ilości 85% wagowych dodano frakcję ziarnową 0–30 μm odpadowego popiołu lotnego otrzymanego przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów” stanowiącą 39% wagowych odpadowego popiołu lotnego – w ilości 15% wagowych. W procesie hydratacji cementu portlandzkiego o klasie wytrzymałości 42,5R z frakcją 0–30 μm odpadowego popiołu lotnego w pierwszych godzinach powstają drobnoziarniste ettryngity glinowy i żelazisty oraz uwodnione gliniany wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia.

Do przeprowadzenia badań sporządzono zaprawę, w której stosunek cementu do piasku normowego wynosił 1: 2,75 a W/C wynosi 0,45.

Próbki przetrzymywano w nasyconym wodnym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Otrzymany cement charakteryzuje się wyższą wytrzymałością na ściskanie w stosunku do cementu nie dotowanego popiołem lotnym otrzymanym przy spalaniu węgla brunatnego z elektrowni „Pątnów”.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i zmiany liniowe zapraw wykonanych z użyciem cementu wg wynalazku i cementu „Górażdże” 42,5R podano w poniższej tabeli.

Wytrzymałość na ściskanie w MPa						Zmiany liniowe w mm/m				
Dni	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
Cement bezskurczowy	11,7	30,0	42,1	52,5	69,1	0,07	0,006	0,14	0,14	0,18
Cement Górażdże 42,5 R	9,5	28,1	41,4	50,8	64,3	0,00	- 0,02	- 0,04	- 0,04	- 0,07

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania cementu bezskurczowego z udziałem cementu portlandzkiego, popiołów lotnych, **znamienny tym**, że do cementu portlandzkiego CEM I w ilości od 76 do 90% wagowych, wprowadza się cement glinowy, korzystnie marki „Górka-40” w ilości od 0 do 6% wagowych zawierający fazy glinowe takie jak glinian jednowapniowy – CA i majenit – C₁₂A₇ oraz odpadowy popiół lotny nierozfrakcjonowany w ilości od 8,5 do 24% wagowych lub frakcję o uziarnieniu 0–30 μm w ilości od 15 do 24% wagowych lub frakcję o uziarnieniu 30–100 μm w ilości od 15 do 24% wagowych, otrzymany przy spalaniu węgla brunatnego i zawierający glinosiarczan wapnia (C₄A₃S̄), rozpuszczalny anhydryt (CaSO₄), reaktywne tlenki takie jak: hematyt (Fe₂O₃), tlenek glinu (Al₂O₃) i krzemionkę (SiO₂).

