

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **230545**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403936**

(51) Int.Cl.

C04B 18/08 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **17.05.2013**

(54)

Beton wysokowartościowy

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.11.2014 BUP 24/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2018 WUP 11/18

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WOJCIECH ROSZCZYŃSKI, Kraków, PL
WOJCIECH ROSZCZYŃSKI, Kraków, PL
JAN MAŁOLEPSZY, Kraków, PL
PIOTR STĘPIEŃ, Kwaszyn, PL
ŁUKASZ KOTWICA, Kraków, PL**

PL 230545 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest beton wysokowartościowy (BWW), z udziałem dodatków mineralnych, wpływających na jego parametry, zwłaszcza wytrzymałościowe.

Z danych literaturowych wiadomo, że w przypadku betonów wysokowartościowych, dla zapewnienia im odpowiednich właściwości, wprowadza się do składu różnego rodzaju domieszki (w ilościach do 5% masy cementu) i dodatki (w ilościach od 5% masy cementu). Najbardziej znane i najczęściej stosowane dodatki do betonów wysokowartościowych to pył krzemionkowy – odpad otrzymywany przy odpylaniu gazów odlotowych powstających przy produkcji żelazokrzemu i żelazostopów w łukowych piecach elektrycznych, oraz metakaolin – materiał otrzymywany poprzez odpowiednią obróbkę termiczną glin zawierających znaczne ilości kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). W niektórych przypadkach, jako dodatek do betonów wysokowartościowych stosuje się włókna metaliczne lub organiczne.

W publikacji „Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu” (dr inż. Zbigniew Giergiczny, dr inż. Marek Gawlicki) omówiono klasyfikację i definicje popiołów lotnych zawarte w normach przedmiotowych PN-EN 197-1:2002 i PN-EN 450:1998, a także dokonano analizy wymagań jakościowych jakie powinny spełniać popioły lotne, stosowane jako składnik cementów i jako dodatek do betonu. Przedstawiono również zasady stosowania popiołów lotnych w produkcji betonu podane w normie PN-EN 206-1:2003 oraz wyniki badań wpływu popiołów lotnych na kształtowanie się szeregu właściwości użytkowych cementów i betonów.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P-334791 znany jest beton o podwyższonej wytrzymałości i trwałości, który zawiera w charakterze wypełniacza żużel pomiedziowy sortowany według następujących udziałów wagowych poszczególnych wielkości ziaren, w stosunku do masy jednostkowej betonu: – ziarna od 0,075 do 4 mm – od 10% do 24%, – ziarna od 4,0 do 6,3 mm – od 10% do 21%, – ziarna od 6,3 do 12,8 mm – od 12% do 26%, – ziarna od 12,8 do 20 mm – od 18% do 32%.

Z polskiego opisu patentowego PL209600 znany jest wysokowytrzymałościowy kompozyt cementowy składający się z:

- cementu CEM I w ilości 10–45% masy oraz mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego w ilości 5-50% masy, lub zamiennie cementu CEM II B-S w ilości 30–50% masy,
- pyłu krzemionkowego w ilości do 10% masy,
- wypełniacza mineralnego o uziarnieniu od 0 do 2 mm, korzystnie w postaci piasku kwarcowego w ilości 35–50% masy,
- mielonego piasku kwarcowego zawierającego 70% frakcji ziarnowej od 0 do 0,25 mm w ilości 5–10%,
- klinkieru portlandzkiego o ziarnach wielkości 0,5–2,0 mm uzyskanego przez rozdrobnienie lub zamiennie granulowanego żużla wielkopieczowego o takim samym uziarnieniu w ilości 5–10%
- oraz superplastyfikatora korzystnie na bazie polikarboksylianów w ilości 0,3 do 1,0%. Wysokowytrzymałościowy kompozyt cementowy może zawierać włókna węglowe i/lub bazaltowe i/lub organiczne i/lub stalowe w ilości do 5% objętości stwardniałego kompozytu.

Z opisu patentowego PL202841 znane jest zastosowanie włókien organicznych w betonie ultrawysokowytrzymałościowym. Zgodnie z wynalazkiem do betonu dodaje się włókna organiczne o temperaturze topnienia niższej niż 300°C , średniej długości l większej niż 1 mm oraz średnicy ϕ najwyżej 200 μm , przy czym ilość włókien organicznych jest taka, że ich objętość wynosi pomiędzy 0,1 a 3% objętości betonu po stwardnieniu a beton ten odznacza się charakterystyczną 28-dniową wytrzymałością na ściskanie o wartości przynajmniej 120 MPa, charakterystyczną wytrzymałością na zginanie po miesiącu o wartości 20 MPa, a także wartością rozplywu w stanie nie stwardniałym, wynoszącą przynajmniej 150 mm, przy czym wartości te dane są dla betonu przechowywanego i utrzymywanego w temperaturze 20°C , przy czym beton składa się ze stwardniałej matrycy cementowej, w której rozproszone są włókna metalowe, otrzymanej przez wymieszanie z wodą kompozycji, która poza włóknami zawiera: cement, cząstki kruszywa o wielkości cząstek frakcji D90 co najwyżej 10 mm, cząstki aktywne pucolanowo o jednostkowym wymiarze w zakresie pomiędzy 0,1 a 100 μm , przynajmniej jeden środek dyspergujący.

Ze zgłoszenia P-394385 znany jest dodatek mineralny do matryc betonów z proszkiem reaktywnym RPC i innych cementowych kompozytów wysokowytrzymałościowych. Dodatek stanowi fluidalny popiół lotny ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego w kotłach cyrkulacyjnych z równoczesnym odsiarczaniem i zawierający wagowo 8–25% CaO, 30–45% SiO_2 , 15–25% Al_2O_3 , 5–10% tlenków żelaza, poniżej 60% sumy składników $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}_3$, 3–9% SO_3 , 0–4% nie spalonego węgla, przy

czym wprowadzany jest do betonu lub kompozytu wysokowytrzymałościowego w ilości do 25% masy cementu lub sumy mas składników wchodzących w skład spoiwa.

Z opisu patentowego PL209288 znane jest zastosowanie do wytwarzania betonów i zapraw zawierających w składzie cement portlandzki popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego, przy czym do składu wprowadza się popioły lotne ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego, zawierające ponad 60% frakcji o uziarnieniu poniżej 30 μm w ilości 1 do 40% wagowych.

W ostatnim czasie, wzrasta zainteresowanie możliwością wykorzystania w charakterze dodatków do betonów wysokowartościowych różnego rodzaju ubocznych produktów spalania (UPS). Ze względu na wysoką powierzchnię właściwą oraz dobre własności pucolanowe, rolę dodatków do betonów BWW mogą spełniać popioły lotne pochodzące z kotłów fluidalnych.

W odniesieniu do popiołów konwencjonalnych, popioły fluidalne charakteryzują się nieco innym składem chemicznym (co związane jest z prowadzonym w kotłach fluidalnych procesem odsiarczania spalin zawierają znaczące ilości SO_3 i CaO), a także zdecydowanie różnią się od popiołów konwencjonalnych składem fazowym (wynika to ze wspomnianego odsiarczania spalin i znacznie niższej temperatury spalania węgla – 850°C, przy 1200–1500° w tradycyjnych kotłach pyłowych). Zestawienie składów chemicznych oraz składów fazowych popiołów fluidalnych i konwencjonalnych popiołów lotnych przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Porównanie składów chemicznych popiołów fluidalnych powstających przy spalaniu węgla kamiennego i brunatnego ze średnimi składami chemicznymi konwencjonalnych popiołów lotnych

Składnik	Zawartość [% wag.]		
	Popioły fluidalne z węgla kamiennych	Popiół fluidalny z węgla brunatnego	Konwencjonalny popiół lotny z węgla kamiennego
Straty prażenia w 1000 °C	1 – 10	1,0 – 2,5	1 – 8
SiO_2	33 – 48	32 – 45	45 - 65
Al_2O_3	13 – 24	28 – 32	18 - 30
Fe_2O_3	5 – 10	2 – 4	6 – 12
CaO	8 – 18	8 – 15	1 – 5
MgO	1 – 2	1,0 – 2,5	0 - 2
SO_3	5 – 12	3 – 8	0 – 4
Na_2O	0,4 – 0,7	1 – 3	0.5 - 1
K_2O	2 – 4	1 – 2	2 - 4

Tabela 2

Porównanie składu fazowego popiołów fluidalnych z kotłów typu AFBC oraz konwencjonalnych popiołów lotnych z palenisk pyłowych, otrzymanych przy spalaniu węgla kamiennego

Składnik popiołu	Popiół fluidalny AFBC	Konwencjonalny popiół lotny
Substancja szklista, % wag.	0	~ 50
Mullit, % wag.	0	~ 20
Amorficzna substancja glinokrzemian.	++	+
Minerały ilaste	+	0
Wapno nieaktywne (martwo palone)	0	+
Wapno reaktywne	++	M
Peryklaz	0	+
Magnetyt	m +	+
Anhydryt	++	+
Kalcyt	+	m +
Kwarc	+	+
Nie spalony węgiel	+	+
<p>Oznaczenia : ++ składnik główny, + składnik drugorzędny, m + składnik podrzędny, m składnik występujący w ilościach śladowych, 0 składnik nie występujący</p>		

Dane zawarte w tabelach 1 i 2 pokazują, że popioły fluidalne mogą stanowić wysokoaktywne pucolany w roli dodatków do cementów i betonów. O własnościach pucolanowych popiołów fluidalnych decyduje występowanie w nich dużych ilości zdehydratyzowanych w stosunkowo niskich temperaturach minerałów ilastych. Stąd też, istnieje możliwość wykorzystania fluidalnych popiołów lotnych jako dodatków do betonów BWW, tym bardziej, że charakteryzują się one drobniejszym uziarnieniem i znacznie wyższą rozwiniętą powierzchnią właściwą aniżeli konwencjonalne popioły lotne.

Istotą wynalazku jest beton wysokowartościowy składający się ze spoiwa (cementu), kruszywa, superplastyfikatora, dodatków mineralnych i wody w znanych proporcjach, który w charakterze dodatku mineralnego, poprawiającego jego parametry wytrzymałościowe, zawiera uboczne produkty spalania (UPS) w postaci odseparowanych frakcji popiołów fluidalnych, a mianowicie frakcję ziarnową 0–30 μm , stanowiącą dodatek równomiernie zwiększający wytrzymałości mechaniczne betonów BWW w całym przebiegu ich twardnienia w ilości 5–15% w stosunku do masy spoiwa lub frakcję ziarnową 0–10 μm popiołu fluidalnego, która stanowi dodatek bardzo wyraźnie zwiększający wytrzymałości mechaniczne betonów BWW, szczególnie w początkowym okresie ich twardnienia w ilości 5–15% w stosunku do masy spoiwa.

Dzięki separacji ziarnowej popiołów fluidalnych uzyskuje się frakcje charakteryzujące się zróżnicowanym składem chemicznym i fazowym. Grubsze frakcje ziarnowe (powyżej 30 μm) zawierają większe ilości składników aktywnych pucolanowo (rozpuszczalnych w środowisku alkalicznym tlenków krzemu i glinu), natomiast we frakcjach drobniejszych (poniżej 30 μm) stwierdzono większy udział anhydrytu (CaSO_4 II) oraz wapna (CaO). Można by więc sądzić, że efektywniejszym, lepiej oddziaływującym na

własności wytrzymałościowe betonów dodatkiem, będą aktywniejsze w mieszaninach cementowo-betonowych grubsze frakcje popiołów fluidalnych. Tymczasem, na podstawie wyników wykonanych badań nieoczekiwanie stwierdzono, że mniej aktywne frakcje drobniejsze mają znacznie korzystniejszy wpływ na wytrzymałości betonów, aniżeli frakcje grubsze, czy też wyjściowy, nie poddany procesowi separacji popiół fluidalny. Korzystny wpływ dodatków popiołów fluidalnych na wytrzymałości mechaniczne betonów wysokowartościowych zależy zatem przede wszystkim od składu ziarnowego stosowanych popiołów. Możliwość uzyskania z popiołu fluidalnego dodatku o optymalnych dla danego wykorzystania parametrach związana jest z otrzymaniem jego drobnej frakcji w określonym przedziale ziarnowym. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że dla otrzymania z popiołu fluidalnego odpowiedniego dodatku dla betonów BWW celowe jest odseparowanie z niego frakcji ziarnowych 0–30 μm , lub 0–10 μm . Frakcja 0–30 μm popiołów fluidalnych stanowi dodatek, który zapewnia równomierne zwiększenie wytrzymałości mechanicznych betonów BWW w całym przebiegu ich twardnienia. Frakcja 0–10 μm popiołów fluidalnych stanowi dodatek, który powoduje bardzo wyraźne zwiększenie wytrzymałości mechanicznych betonów BWW, szczególnie w początkowym okresie ich twardnienia.

Nadziarno, otrzymane przy odseparowywaniu z popiołów fluidalnych frakcji poniżej 30 μm , lub frakcji poniżej 10 μm , może być zastosowane jako dodatek do betonów towarowych lub drogowych, a także jako składnik spoiw drogowych lub górniczych.

Przykład 1.

Wykonano próby referencyjnego betonu BWW (bez dodatku mineralnego), a także próby betonu BWW z dodatkami do spoiwa cementowego 10% pyłu krzemionkowego, 10% popiołu fluidalnego oraz 10% frakcji 0–30 μm popiołu fluidalnego. Receptury mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 3, zaś wyniki badań wytrzymałościowych podano w tabeli 4.

Tabela 3
Receptury mieszanek betonowych

Receptura [kg/m^3]				
	bez dodatku	dod. pyłu krzemion.	dod. pop. fluidaln.	dod. pop. fl. fr. 0-30 μm
CEM I 42,5 R	360	360	360	360
piasek 0-2 mm	715	715	715	715
kruszywo 2-8 mm	545	525	525	525
kruszywo 8-16 mm	815	785	785	785
woda	145	145	145	145
SP (superplastyfik.)	2,0	2,6	2,5	2,7
dodatek	0	36	36	36
gęstość	2580	2575	2570	2570

Tabela 4
Wpływ dodatków mineralnych na wytrzymałości betonów BWW

Rodzaj spoiwa w betonie	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni	90 dni
100 % cement	29,9	46,6	60,8	73,5	77,8
90 % cement + 10 % pył krzem.	35,2	50,8	66,9	81,4	88,3
90 % cement + 10 % pop. fluid.	31,5	48,9	63,4	75,0	77,2
90 % cement + 10 % pop. fluid. frakcja 0-30 μm	35,0	50,5	65,9	82,3	90,4

Przykład 2.

Wykonano próby referencyjnego betonu BWW (bez dodatku mineralnego), a także próby betonu BWW z dodatkami do spoiwa cementowego 10% pyłu krzemionkowego, 10% popiołu fluidalnego oraz 10% frakcji 0–10 μm popiołu fluidalnego. Receptury mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 5, zaś wyniki badań wytrzymałościowych podano w tabeli 6.

Tabela 5
Receptury mieszanek betonowych

	Receptura [kg/m^3]			
	bez dodatku	dod. pyłu krzemion.	dod. pop. fluidaln.	dod. pop. fl. fr. 0-10 μm
CEM I 42,5 R	360	360	360	360
piasek 0-2 mm	715	715	715	715
kruszywo 2-8 mm	545	525	525	525
kruszywo 8-16 mm	815	785	785	785
woda	145	145	145	145
SP (superplastyfik.)	2,0	2,6	2,5	2,8
dodatek	0	36	36	36
gęstość	2580	2575	2570	2575

Tabela 6
Wpływ dodatków mineralnych na wytrzymałości betonów BWW

Rodzaj spoiwa w betonie	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]				
	1 dzień	2 dni	7 dni	28 dni	90 dni
100 % cement	29,9	46,6	60,8	73,5	77,8
90 % cement + 10 % pył krzem.	35,2	50,8	66,9	81,4	88,3
90 % cement + 10 % pop. fluid.	31,5	48,9	63,4	75,0	77,2
90 % cement + 10 % pop. fluid. frakcja 0-10 μm	37,6	55,2	70,1	82,8	89,6

Zastrzeżenie patentowe

1. Beton wysokowartościowy BWW składający się ze spoiwa, kruszywa, superplastyfikatora, dodatków mineralnych i wody w znanych proporcjach, **znamienny tym**, że w charakterze dodatku mineralnego, zawiera uboczne produkty spalania UPS w postaci odseparowanych frakcji popiołów fluidalnych, a mianowicie frakcję ziarnową 0–30 μm , stanowiącą dodatek równomiernie zwiększający wytrzymałości mechaniczne betonów BWW w całym przebiegu ich twardnienia w ilości 5–15% w stosunku do masy spoiwa lub frakcję ziarnową 0–10 μm popiołu fluidalnego, która stanowi dodatek bardzo wyraźnie zwiększający wytrzymałości mechaniczne betonów BWW, szczególnie w początkowym okresie ich twardnienia w ilości 5–15% w stosunku do masy spoiwa

