

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 80 (5).

Izdan 1 juna 1935.

## PATENTNI SPIS BR. 11657

Forsén Dr. Ing. Lennart, hemičar, Malmö — Limhamn, Švedska.

Postupak za izradbu u vodi stalnog cementa.

Prijava od 3 avgusta 1934.

Važi od 1 novembra 1934.

Traženo pravo prvenstva od 6 septembra 1933 (Švedska).

Poznato je, da se kod reakcije portlandcimenta s vodom izlučuju znatne količine kalcijskog hidroksida. Glavna naime sastavina portlandcimenta Alit ili trikalcijski silikat ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) izlučuje kod reakcije s vodom trećinu svoje sadržine vapna u obliku kalcijskog hidroksida, dočim se dvije trećine od sadržanog vapna vezuju u dikalcijskisilikathidrat prema formuli  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{aq} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ .

Nastali kalcijski hidroksid razmjerno je lahko i brzo topiv u vodi, dočim se nastali kalcijski silikathidrat jednako kao od aluminata tvoreni kalcijski aluminathidrati srazmjerno polagano rascijepaju i u vodi tope. Prema tomu će se kod opetovanog ispiranja otvrdnutog uprašenog betona zbivati raspadanje cementa tako, da se zbiva — najprije brzo, a onda uslijed sporog hidrolitskog razdjeljenja kalcijskog silikathidrata i kalcijskog aluminathidrata sporije izlučivanje vapna.

Iz gore navedenog proizlazi, da bi se postigao sasvim znatni napredak u pogledu stalnosti betona u vodi, kada bi se imalo jeftino i djelatno sredstvo, koje bi moglo vezati sav kalcijski hidroksid, koji je nastao kod reakcije cementa s vodom. Više ili manje svjestno nastojalo se je već odavno, da se nadje takovo sredstvo. Tako su se za dobivanje u vodi stalnoga cementa preporučivali dometi kao Tras, Pozzuolan, gel kremične kiseline, brašno od opeke i t. d. i već za vremena Solamona i za antičkog

rimskog doba gradili su se vodovodi od gašenog vapna i brašna od opeke.

Nijedno od gore navedenih sredstava ipak nije dovelo do potpuno zadovoljavajućeg uspjeha, koji se ali postizava nazočnim pronalaskom, koji se odnosi na postupak za izradbu u vodi stalnog cementa dodavanjem kod  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  pečene gline. Karakteristično je za pronalazak, da odnosni dodatni materijal sadrži visoku sadržinu kaolina ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{S}$  i  $\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vjerovatno, da visoki učinak paljenog kaolina počiva na poznatoj činjenici, da kod paljenja kod  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  kremične kiseline i aluminijski oksid kaolina prelaze u formu, topivu i sposobnu za reakciju.

Napadanje agresivne vode na beton zavisi prema tomu većinom od sadržine betona na kalcijskom hidroksidu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Kalcijski je hidroksid u jednu ruku u vodi direktno rastopiv, a u drugu ruku stvara sa ugljičnom kiselinom topivi kalcijski karbonat. Sa magnezijским se solima stvaraju duplim prijemtom topive kalcijske soli i magnezijski hidroksid. Sulfati sa svoje strane tvore kalcijski sulfat ili sadru, koja beton razvija i prouzrokuje njegovo razaranje i ispiranje. Kod  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  paljena glina veže kalcijski hidroksid u betonu, pak ga tim čini otpornim protiv djelovanja agresivne vode.

Sistematskim istraživanjem sposobnosti različitih gline iza paljenja kroz razno vrijeme i kod raznih temperatura, kao i iza meljenja do finoće cementa, u pogledu ve-

zanja kalcijskog hidroksida, ustanovio je izumitelj, da obične glacialne vrste gline nemaju nikakvog učinka ili imaju samo posve neznatni učinak, dočim kaolin, paljen kod od prilike 750°C i fino samljeven, daje potpuni, kvantitativni učinak, jer je već iza 90 dnevnog ležanja u vodi sav u cementu izlučeni kalcijski hidroksid vezan. Na slijedećoj se tabeli prikazuju neki rezultati pokusa:

Slobodni  $\text{Ca(OH)}_2$  u betonu, izraženo u procentima  $\text{CaO}$  cjelokupne sadržine  $\text{CaO}$  iza

	28 dana	90 dana
Portland cement	23,7	24,7
3 dijela portland cementa 1 dio glacialne gline	23,2	19,7
1 dio portland cementa		
1 dio glacialne gline	19,4	12,5
3 dijela portland cementa 1 dio kaolina	8,5	5,8
1 dio portland cementa		
1 dio kaolina	3,8	0

I kvantitativno, analitsko kao i mikroskopsko istraživanje pokazalo je, da se je sa kaolinom, koji je paljen kod jedno 750°C, cjelokupni kalcijski hidroksid iz cementa iza 90 dana ležanja u vodi vezao.

Postupak se prema pronalasku dađe provesti tako, da se prepreka portland cementa i potrebna količina sadrže samelju sa količinom kod temperature od jedno 500—1000°C paljenog kaolina ili drugog materijala, koji sadrži kaolina ili se može i gotovi portland cement u tvornici ili na radnom mjestu miješati sa materijalom, paljenim kod navedene temperature, koji je samljeven na finoću cementa.

Količina paljenog materijala sa kaolinom, koja se pomješa sa cementom, treba da bude tolika, da konačna smjesa sadrži najmanje jednu molekulu kaolina na dvije molekule trikalcijskog silikata. Pretpostavno se uzimlju vrste gline, koje sadrže barem 25% kaolina.

Ivedeni su pokusi također pokazali, da se radi sposobnosti kod 500—1000°C paljenog materijala s kaolinom, da veže vapno, može za stanovite svrhe prikladno hidraulično vezano sredstvo dobiti i tim, da se do finoće cementa samljeveni paljeni kaolin pomiješa sa gašenim vapnom  $\text{Ca(OH)}_2$  ili i tim, da se paljeni kalion i gašeno vapno skupa smelju. Mjesto portland cementa ili vapna mogu se shodno upotrijebiti i druga hidraulična vezna sredstva, koja sadrže vapna, kao romancement naravni cement, hidraulično vapno i t. d. ili i aluminat cement.

Izrada paljenog kaolina gore navedene vrsti ne može se bez daljnega probitačno

provesti u običnoj okretnoj peći za paljenje cementa. Obično se paljenje cementa zbiva kod temperature od 1400—1500°C, pa se je pokazalo, da se kod pokusa, da se ova temperatura snizi na 750°C i materijal sa kaolinom peče u takvoj peći, ugasi plamen od uprašenog ugljena, koji služi za grijanje.

Tehnički i ekonomski probitačno može se istina izvesti paljenje u okretnoj peći, ako se zona izgaranja u peći drži slobodnom od gline i upotrebljuje samo kao klijetka za loženje i izgaranje. To se može postići tako, da se glina, koja se poznatim načinom uvodi u gornjem, hladnijem kraju peći, kroz izvan zone izgaranja smještene otpusne otvore potpuno odstrani iz peći prije, nego što dospije u vruću zonu izgaranja. Namještanjem takovih otpusnih otvora u raznim razmacima od zone izgaranja omogućeno je, da se mjesto za otpuštanje odabere tako, da se glina prije otpuštanja ugrije na željenu temperaturu.

U stanovitim slučajevima može radi načina izgradnje peći ili drugih lokalnih prilika biti probitačnije, da se cijela duljina peći upotrijebi za proces paljenja gline.

Da se i u ovakovom slučaju omogući ugrijanje gline na željenu, srazmjerno nisku temperaturu, može se okretna peć provoditi sa izvan nje smještenom stalno stojećom izgaranom klijetkom, u kojoj se izgara ugljeni prah. Izgarni se plinovi sa dodatkom zraka, eventualno potrebnim za udešenje optimalne temperature, uvadjaju iz napomenute klijetke u okretnu peć, u kojoj se tim načinom može podržavati željena temperatura.

Razumije se po sebi, ako je sadržina vapna u upotrebljenom cementu niska, da je već to razlogom, da se kod reakcije cementa s vodom izlučuje manja količina kalcijskog hidroksida. Ako cement osim toga sadrži neznatnu sadržinu aluminjskog oksida, pokazalo se je, da razvoj topline kod rečene reakcije umanjuje. Vrste cementa ove tipe izradjuje se u Švedskoj, a sada i u Ujedinjenim Državama Sjeverne Amerike za izgradnju nasipa, pa su karakteristične tim, da proračunane po poznatoj formuli Bogue-a za sastavne dijelove cementa,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + y(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$  sadrže tako malo vapna, da je sadržina dikalcijskog silikata ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) barem jednako velika kao i sadržina trikalcijskog silikata ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) i da je sadržana trikalcijskog aluminata, koji razvija jaku toplinu ograničena.

Pošto paljeni kaolinski materijal srazmjerno sporo reagira, može biti u stanovitim slučajevima probitačno, da se upo-

trijebi tako sporo reagirajući cement kako je gore opisan, čija sadržina trikalcijskog aluminata, izračunata po Bogne-ovoj formuli, iznaša najviše 6%. Vežanje vapna zbiva se pri tom od prilike u onoj mjeri, u kojoj se izlučuje iz po sebi na vapnu siromašnog cementa.

Prema gornjem dobiva se istovremeno u vodi stalan i samo vrlo malo topline razvijajući cement tim, da se paljeni kaolin materijal dodava cementu sa neznatnom sadržinom trikalcijskog silikata i neznatnom sadržinom trikalcijskog aluminata.

Dodavanje paljenog kaolina materijala k portlandcementu ima naročito povoljan uticaj na svojstva čvrstoće betona iza dužeg vremena ležanja, kao n. pr. iza 28 i 90 dana i u stanovitim se je slučajevima ustanovila čvrstoća, koja je do 40-50% viša od one upotrebijene portlandcimenta. Ovaj se učinak temelji na tom, da kalcij-ski hidroksid reagira sa kaolinom, vjerovatno sa kremičnom kiselinom, uz stvaranje sličnih proizvoda koloidalne vrsti, kalcij-skog silikathidrata, koji se stvara iz u portlandcementu sadržane kremične kiseline.

Ovi spojevi poput gela povisuju čvrstoću betona u velikoj mjeri, a naročito se povisuje žilavost betona, t. j. čvrstoća kod podvrgavanja istezanju. Cement sa većom čvrstoćom kod istezanja već se je odavna želio, kako je poznato, pa je ovim pronalaskom postignut i taj rezultat.

Radi dobivanja dobrih početnih čvrstoća može se istina tečaj reakcije pospješiti dodavanjem po sebi poznatih pospješnih sredstava, kao n. pr. kalcij-skog klorida ili aluminij-skog klorida. Prema tome će se dodavanjem pospješnih sredstava kod izradbe proizvoda od paljenog kaolina i na vapnu siromašnog, srazmjerno sporo reagirajućeg cementa gore navedene vrsti, dobiti cement, koji ima nisku sadržinu vapna kao i visoku početnu i konačnu čvrstoću, i koji daje od kalcij-skog hidroksida slobodni, u vodi stalni beton.

## Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradbu u vodi stalnog cementa dodavanjem kod jedno 500—1000°C paljene gline ili sličnog materijala, naznačen tim, da se kao dodatni materijal uzimlje materijal, koji ima visoku sadržinu supstance kaolina ( $Al_2O_3 \cdot 2S$  i  $O_2 \cdot 2H_2O$ .)

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se paljeni dodatni materijal i vezno sredstvo, koje sadrži vapna, skupa samelju.

3. Postupak prema zahtjevu 1 i 2, naznačen tim, da se upotrebljuje tolika količina materijala, koji sadrži kaolina, da gotova smjesa sadrži onu količinu supstance kaolina, koja je potrebna, da se veže iz upotrebijenog cementa oslobodjena količina kalcij-skog hidroksida.

4. Postupak prema zahtjevu 1—3, naznačen tim, da se upotrebljuje tolika količina gline, koja sadrži kaolina, da u cementu na dvije molekule trikalcijskog silikata ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) prema Bogne-ovoj formuli dolazi najmanje jedna molekula kaolina ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

5. Postupak prema zahtjevu 1—4, naznačen tim, da se pečena kaolinska glina pomiješa sa portlandcementom takovog sastava, da ovaj, proračunano po Bogne-ovoj formuli sadrži najmanje jednako toliko dikalcij-skog silikata, koliko trikalcijskog silikata.

6. Postupak prema zahtjevu 1—5, naznačen tim, da se paljena kaolinska glina miješa sa portlandcementom takovog sastava, da ovaj proračunano po Bogne-ovoj formuli, ima sadržinu trikalcijskog aluminata od najviše 6%.

7. Postupak prema zahtjevu 1—6, naznačen tim, da se dodaje neutralni ili bazični kalcij-ski klorid, aluminij-ski klorid ili drugi kemički spoj, koji poznatim načinom pospješuje vežanje i skrućenje cementa.

