

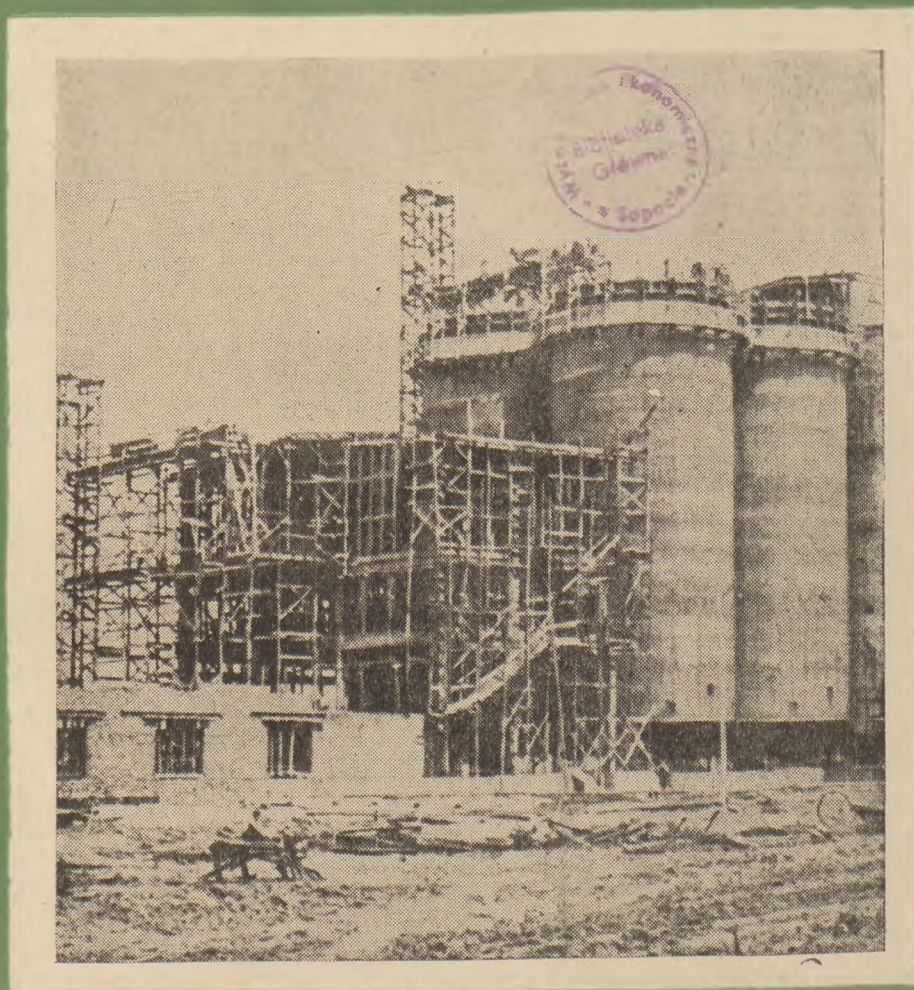
CEMENT WAPNO GIPS

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY ZAGADNIENIOM PRZEMYSŁU MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH

Rok IX/XVIII

PAŹDZIERNIK – LISTOPAD – GRUDZIEŃ 1953 R.

Nr 10–11–12



WYDAWCA: PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

T R E Ś Ć

	Str.
Zjazd naukowy w sprawie materiałów budowlanych organizowany przez Polską Akademię Nauk	161
Znaczenie zewnętrznej budowy kryształów alitu w cementach portlandzkich dla budownictwa szybkościowego i zimowego — mgr inż. J. Grzymek	162
Produkcja bezklinkrowych materiałów wiążących i ich zastosowanie — mgr inż. I. Ahrends	183
Znaczenie wapna Smirnowa, jego produkcja i zastosowanie — mgr inż. J. Niewiadomski	192
Gips i jego zastosowanie w budownictwie — mgr inż. J. Sikora	203
Wpływ składników klinkru portlandzkiego na własności fizyczne zapraw i betonów — mgr inż. J. Sulikowski	208
Wodoszczelny cement ekspansywny — mgr inż. A. Mlonka	225
Plastyczność w technologii produkcji cementu, zapraw i betonów — mgr inż. A. Skalicka	231
Surowce przemysłu budowlanych materiałów wiążących — mgr inż. J. Grzymek	239
Biuletyn Instytutu Technologii Krzemianów	

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Научный съезд посвященный строительным материалам организованный Польской Академией Наук	161
Значение внешнего строения кристаллов алита в портландцементе для скоростного и зимнего строительства — Инж. Ю. Гжыmek	162
Производство безklinkерных вяжущих веществ и их применение — Инж. И. Арендс	183
Значение, производство и применение молотой негашеной извести — Инж. Г. Невядомски	192
Гипс и его применение в строительстве — Инж. Ю. Сикора	203
Влияние компонентов клинкера портландцемента на строительные свойства растворов и бетонов — Инж. Г. Суликовски	208
Водонепроницаемый расширяющийся цемент — Инж. А. Мльонка	225
Пластичность в технологии цемента, растворов и бетонов — Инж. А. Скалицка	231
Сырьевые материалы промышленности вяжущих веществ — Инж. Ю. Гжыmek	239
Бюллетень Института Технологии Силикатов	

C O N T E N T S

	Page
Meeting Concerning Building Materials Organized by the Polish Academy of Science	161
Value of the External Shape of Alite Crystals in Cements for the High Speed and Low-temperature Construction — J. Grzymek, M. Sc.	162
Production of Clinker-free Cements and their Use. — I. Ahrends, M. Sc.	183
The Importance of Smirnov Lime, its Production and Application — J. Niewiadomski, M. Sc.	192
Plaster and its Use in the Construction — J. Sikora, M. Sc.	203
The Influence of the Components of Clinker on the Physical Properties of Mortar and Concrete — J. Sulikowski, M. Sc.	208
Waterproof Expansive Cement — A. Mlonka, M. Sc.	225
Plasticity in the Technology of Cement, Mortar and Concrete — A. Skalicka, M. Sc.	231
Raw Materials in the Industry of Cement, Lime and Plaster — J. Grzymek, M. Sc.	239
Bulletin of Institute of Silicate Technology	

Fotografia na okładce: Silosy w cementowni „Wierzbica“ zbudowane w ciągu 6 dni 22 godz. z cementu szybkościowego według radzieckiej metody szalunków ślizgowych.

КОМИТЕТ РЕДАКЦИОННЫЙ

Redaktor naczelny: mgr Lucjan Mazurkiewicz — Sekretarz redakcji: mgr Anna Barawska
Redaktorzy działów:
mgr inż. Roman Andrzejewski, mgr inż. Jerzy Sulikowski, mgr inż. Włodzimierz Zieliński

Adres redakcji: Kraków, ul. Lubicz 25a, tel. 236.91-95
Adres administracji: Stalinogród, ul. Stawowa 19, tel. 324-44/45
Kolportaż: PPK „RUCH“ Stalinogród, ul. 3 Maja 16, tel. 375-43
Warunki prenumeraty: Przedpłata kwartalna normalna 13.50, ulgowa 9.—

Konto PKO Stalinogród III. 17763/110. Cena zeszytu pojedynczego 4.50

Format A4 — Obj. ark. druk. 11¹/₄ — Nakład 1100 egz. — Papier druk. sat. kl. V 61×86, 60 g
Numer zamówienia 738 z dnia 14. 11. 53. — M-5-14523 — Druk ukończono 15. 2. 1954
KRAKOWSKIE ZAKŁADY GRAFICZNE Nr 4 — KRAKÓW, J. SAREGO 7 — TELEF. 560-67

CEMENT WAPNO GIPS

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY ZAGADNIENIOM PRZEMYSŁU MATERIAŁÓW WIĄZĄCYCH

Rok IX/XVIII

PAŹDZIERNIK – LISTOPAD – GRUDZIEŃ 1953 R.

Nr 10-11-12

Zjazd naukowy w sprawie materiałów budowlanych organizowany przez Polską Akademię Nauk

Równoległe do linii rozwoju historycznego techniki budowlanej przebiegał szlak rozwojowy technologii materiałów budowlanych.

Budowniczemu towarzyszył wytwórca materiałów budowlanych zaspakajając coraz bardziej rosnące i różnicujące się wymagania odbiorcy i stawiając mu do dyspozycji coraz to nowe materiały budowlane, których niespotykane dotychczas właściwości niejednokrotnie inicjowały powstawanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych i nowych metod budownictwa.

Zobrazowana powyżej współpraca między użytkownikiem i wytwórcą materiałów budowlanych zacieśnia się coraz bardziej i będzie się zacieśniała w dalszym ciągu.

Podstawowym warunkiem rozwoju budownictwa jest zachowanie zupełnej równowagi i równowagi między możliwościami sztuki inżynierskiej a potencjałem przemysłu materiałów budowlanych.

Dotyczy to zarówno asortymentu jak i ilości produkcji.

Rola kierownictwa przemysłu materiałów budowlanych w pracy nad utrzymaniem dalszego jakościowego i ilościowego rozwoju budownictwa jest dwójaka:

Z jednej strony czuwać należy nad ilościowym i asortymentowym rozwojem wytwórczości materiałów budowlanych, aby nadażyć za przewidywanym rozwojem ruchu budowlanego, z drugiej zaś strony, wychodząc naprzeciw użytkownika, trzeba wypracować metody produkcji nowych, nieznanych dotychczas materiałów budowlanych, które naprowadzić mogą konstruktorów, na nowe, bardziej ekonomiczne i atrakcyjne rozwiązania projektowe.

Nienotowany u nas dotychczas rozwój budownictwa przemysłowego i mieszkaniowego wysuwa zagadnienie produkcji materiałów budowlanych na jedno z czołowych miejsc wśród problemów przemysłowych.

Uchwalone przez IX Plenum KC PZPR tezy do dyskusji na II Zjeździe Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej w punkcie 21 stawiają konieczność dalszej rozbudowy przemysłu materiałów budowlanych na pierwszym miejscu po hutnictwie, przemyśle maszynowym i chemicznym.

Dotychczasowy rozwój przemysłu materiałów budowlanych, aczkolwiek bardzo znaczny, wykazywał jednak poważne dysproporcje w stosunku do rozwoju budownictwa; okoliczność ta powodowała znane powszechnie trudności w zaopatrzeniu naszych licznych placów budów w materiały i pociągała za sobą niejednokrotnie poważne opóźnienia przy realizowaniu ważnych obiektów inwestycyjnych.

Najwyższa nasza instytucja naukowa — Polska Akademia Nauk — w roku 1954 organizuje Zjazd Naukowy poświęcony jak najbardziej szerokiemu omówieniu zagadnienia materiałów budowlanych.

Przedmiotem obrad Zjazdu będzie zarówno produkcja jak i stosowanie materiałów budowlanych.

Naświetlenie dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie umożliwi bliższe omówienie potrzeb materiałowych, jakie zarysowują się na najbliższy okres planowania długofalowego i pozwoli na wytyczenie dróg wiodących do zaspokojenia tych potrzeb.

Krytyczna ocena obowiązujących obecnie norm może stać się podstawą do rewizji norm dotychczasowych i będzie punktem wyjścia do dyskusji nad możliwością wyprodukowania nowych asortymentów materiałów budowlanych.

Dyskusja ta — w oparciu o osiągnięcia naszej rodzimej nauki — powinna dać wytyczne do zastosowania nowej technologii i właściwego wykorzystania baz surowców naturalnych i odpadkowych.

Tematyka Zjazdu uwzględnia także w szerokiej mierze ekonomiczne warunki produkcji i stosowanie materiałów budowlanych, a szczególnie zagadnienie deficytowości niektórych materiałów i ich prawidłowego ekonomicznego stosowania.

Szczegółowe i owocne przedyskutowanie wszystkich zobrazowanych powyżej w skróceniu problemów możliwe jest tylko przy udziale zarówno wytwórców jak i użytkowników materiałów budowlanych.

Oczekujący nas Zjazd Naukowy tak właśnie jest pomysłany. Stworzy on wspólną płaszczyznę, na której spotkają się i porozumieją przedstawiciele techniki budowlanej i technologii materiałów budowlanych.

Przemysł materiałów wiążących więcej niż jakkolwiek inna gałąź przemysłu materiałów budowlanych zainteresowany jest w najściślejszej współpracy z techniką budowlaną, z użytkownikami cementu, wapna i gipsu.

Własności materiału wiążącego w takiej postaci, w jakiej opuszcza on zakład przemysłowy, a więc własności suchego, bezwodnego, niezwiązanego materiału wiążącego, mają znaczenie pośrednie, a przeprowadzane przez wytwórcę w jego laboratorium fabrycznym, przepisane przez normy, badania, pozwalają tylko jednostronnie ocenić użytkowe własności materiału wiążącego.

Wyprodukowany przez cementownię, wapiennik lub fabrykę gipsu materiał wiążący traktować należy jako półprodukt, który rolę swą w gospodarce narodowej spełnia dopiero wtedy, gdy jest w sposób prawidłowy i fachowy zastosowany jako składnik betonu lub zaprawy w elementach budowli.

Wytwórca materiału wiążącego oddaje swój produkt w ręce użytkownika do dalszej przeróbki i nie jest przesadą twierdzenie, że technologia betonu lub zaprawy zaczyna się już w fabryce materiału wiążącego, a technologia produkcji materiału wiążącego kończy się dopiero na placu budowy z chwilą ostatecznego zwią-

zania i stwardnienia elementów wykonanych z betonu i zaprawy.

Ostateczny wynik pracy naszego przemysłu i jej powodzenie związane jest nierozdzielnie ze stałą, jak najbardziej ścisłą współpracą z użytkownikami naszych produktów, a ciągła wymiana doświadczeń i wzajemne, pełne zrozumienie rozpatrywanie życzeń i żądań jest niezbędnym warunkiem stałego postępu i rozwoju tak w dziedzinie technologii materiałów wiążących jak i techniki budownictwa.

W zeszycie niniejszym udzielamy miejsca referatom zgłoszonym na Zjazd w ramach sekcji materiałów wiążących.

Referaty te, pisane w oparciu o ustaloną ogólną tematykę Zjazdu, poruszają podstawowe zagadnienia technologii materiałów wiążących. Powinny one być punktem wyjścia do obszernej dyskusji, która w wyniku wytyczy kierunki postępowania dla zainteresowanych stron.

Technolodzy poznają przy tym zamierzenia i dżyderaty świata budowlanego, a przedstawiciele budownictwa zorientują się w możliwościach przemysłu materiałów wiążących.

Konieczność pełnego zaspokojenia potrzeb materiałowych budownictwa w okresie czasu, dzielącym nas od końca Planu Sześcioletniego i następnym okresie planowania długofalowego, wymaga szczegółowej re wizji dotychczasowych norm i metod stosowania materiałów wiążących. W wyniku tej samej konieczności staje się rzeczą nieodzowną postawienie do dyspozycji

budownictwa nowych budowlanych materiałów wiążących.

Zarysowująca się na tle zamierzeń budownictwa dalsza specjalizacja cementów portlandzkich wymagać będzie znacznego wysiłku organizacyjnego i badawczego, a problem prawidłowego wykorzystania żużla wielkopieczowego będący nakazem chwili, musi znaleźć jak najszerze rozwiązanie.

Nowoczesne kierunki, panujące dziś powszechnie w dziedzinie stosowania wapna w budownictwie, muszą być szczegółowo przedyskutowane z udziałem użytkowników, ponieważ od wyników dyskusji zależą mogą ważne decyzje dotyczące linii rozwojowych przemysłu wapienniczego.

Będący dopiero w stadium organizacji nasz nowoczesny przemysł gipsowy wynieść powinien z obrad zjazdowych dokładną orientację co do zakresu i kierunków żądań naszego budownictwa, które od powstających fabryk gipsu i prefabrykatów oczekuje znacznego dopływu atrakcyjnych materiałów budowlanych.

Przemysł materiałów wiążących wita z radością zapowiedziany Zjazd Naukowy, upatrując w nim zapowiedź nawiązania stałej, ścisłej współpracy techniczno-naukowej z odbiorcami swej produkcji.

Współpraca taka prowadzona pod egidą organizującej Zjazd Polskiej Akademii Nauk niewątpliwie przyczyni się do dalszego rozwinięcia i wzmocnienia potencjału produkcyjnego zarówno naszego budownictwa jak i przemysłu materiałów budowlanych.

Mgr inż. Jerzy Grzymek

Kierownik Katedry

Budowlanych Materiałów Wiążących

Akademii Górniczo-Hutniczej

Kraków

4.1. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Ładowej.

Znaczenie zewnętrznej budowy kryształów alitu w cementach portlandzkich dla budownictwa szybkościowego i zimowego

Problem szybko twardniejących betonów jest zagadnieniem poważnym, którym zajmowano się już od wielu lat, co znalazło swój wyraz w wielu patentach, zgłoszonych na przestrzeni ostatnich czterdziestu lat.

Cechą cementów szybko twardniejących jest szybsze, niż w normalnych cementach portlandzkich dojrzewanie zapraw z nich wykonanych, już w pierwszych dniach po zarobieniu ich wodą.

Dotychczasowe metody produkcji tego podstawowego tworzywa wiążącego możemy podzielić na cztery zasadnicze grupy.

Pierwszą charakteryzuje specjalny zestaw chemiczny, którym się odznacza wypalony wędlug tej metody klinkier cementowy.

Drugą metodę cechuje dodawanie aktywatorów chemicznych do już zarobionych zapraw betonowych.

Właściwością metody trzeciej jest przyspieszenie procesu hydratacji i wiązania zapraw cementowych przez nagrzewanie ich parą bądź też prądem elektrycznym.

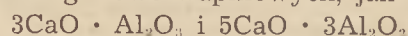
Przy zastosowaniu czwartej metody, obecnie najpopularniejszej, uzyskuje się cement z bardzo dokładnie zmielonego klinkru portlandzkiego, odznaczającego się wyjątkowo wysokim współczynnikiem nasycenia wapnem.

Do cementów otrzymywanych przy zastosowaniu pierwszej metody produkcji należy bar-

dzo popularny cement boksytowy, u nas znany pod nazwą „Alka“.

Cement „Alka“ nie należy do grupy cementów portlandzkich; uzyskuje się go przez zastawienie odpowiedniego surowca, w którym krzemionkę zastępuje się tlenkiem glinu. Surowiec wypalony w piecu elektrycznym daje cement o wyjątkowo wysokich wytrzymałościach początkowych.

Cementy boksytowe posiadają jednak ujemną cechę polegającą na tym, że wykonane z nich zaprawy — na skutek przeważającej ilości połączeń glinowo-wapniowych, jak



wykazują zmiany objętościowe podczas wiązania.

Znaczne zmiany objętościowe, występujące w czasie procesu wiązania cementów boksytowych, są poważną przeszkodą w stosowaniu ich do masywnych konstrukcji budowlanych. Zaprawy wykonane z cementów boksytowych bardzo dobrze zachowują się przy niewielkich przestrzeniach betonowych, ale przy masywnych budowlach, wykonywanych z cementów „Alka“, następują na skutek poważnych zmian objętościowych w betonie, spękania masy betonowej już w okresie samego dojrzewania betonu.

Istotnymi przyczynami, dla których cement glinowy nie znajduje u nas szerszego zastoso-

wania, są wysokie koszty jego produkcji, przeprowadzanej w specjalnych piecach elektrycznych, przy dużym zużyciu energii elektrycznej oraz brak krajowych złóż boksytu, stanowiącego 40% wypalanej masy surowcowej.

W sumie więc trudności stosowania cementu glinowego w masowym budownictwie oraz zbyt wielka wartość użytkowa boksytu dla przemysłu aluminiowego — sprawiły, że na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat nastąpiło zahamowanie produkcji cementów glinowych w szeregu państw, nawet posiadających złoża boksytu.

Jasną więc jest rzeczą, że w naszym państwie, pozbawionym złóż boksytowych, produkcja kosztownych cementów glinowych i ich stosowanie do masowego budownictwa szybkościowego byłoby niesłuszne pod względem gospodarczym.

Do cementów szybkosprawnych, uzyskiwanych drugą z wymienionych na wstępie metod, należą cementy typu portlandzkiego z dodatkiem aktywatorów.

Mieszane z cementem lub dodawane do zapraw na miejscu budowy aktywatory mają za zadanie przyspieszenie procesu twardnienia. Do najczęściej stosowanych należą: szkło wodne, soda, chlorki wapnia i chlorki glinu.

Używanie wymienionych aktywatorów było i jest do dzisiaj zalecane i często stosowane. Jest ono bezsprzecznie bardziej gospodarczo uzasadnione, aniżeli stosowanie drogich cementów glinowych. Niektóre z wymienionych związków chemicznych mają jednak dość duże znaczenie dla innych przemysłów, na przykład dla przemysłu chemicznego i dlatego stosowanie ich jako aktywatorów na szeroką skalę jest także ograniczone ze względów gospodarczych.

Nie należy zapominać o tym, że stosowaniu aktywatorów towarzyszy zjawisko zbyt szybkiego wiązania zaprawy cementowej. Fakt ten zmusza do bardzo dokładnego dozowania aktywatorów w niesprzyjających po temu warunkach, bo na terenie budowy.

Krótki okres, który dzieli zarobienie wodą zaprawy od momentu jej początkowego wiązania, poważnie utrudnia operowanie na budowie większymi masami zaprawy betonowej, która łatwo może ulec przedwczesnemu wiązaniu.

Zjawisko przedwczesnego wiązania zaprawy wywołać może poważne trudności w korzystaniu z urządzeń transportowych, jak również spowodować zniszczenie zaprawy, bądź też obniżenie jej wytrzymałości.

Niezależnie od trudności już wymienionych, zjawiska skurczów, występujące w zaprawach cementowych z dodatkiem aktywatorów, powodują często włoskowate spękanie większych mas konstrukcyjnych, dając przez to niepewne wyniki wytrzymałościowe konstrukcji budowlanych, specjalnie narażonych na złamanie. To też często można się spotkać z zastrzeżeniami znanych technologów przemysłu cementowego w stosunku do tego rodzaju przygotowanych zapraw cementowych. (1).

Trzecia z kolei metoda uzyskiwania zapraw i betonów szybko twardniejących polega — jak to już zaznaczono — na ich nagrzewaniu. Użytkuje się dzięki temu przyspieszenie procesów chemicznych, zachodzących pomiędzy zhydrolizowanymi wodnymi roztworami mineralnych składników cementu.

Jakkolwiek metoda ta posiada wyższość nad dwiema poprzednio opisanymi — to jednak i ona posiada swe ujemne strony.

Podgrzewanie betonów, używanych do wielkich budowli przemysłowych, wymaga nakładów inwestycyjnych w postaci urządzeń grzewczych, parowych lub też elektrycznych i dużych nakładów na budowę ruchomych konstrukcji szalunkowych, tak zwanych kombajnów.

Poza tym sam proces przyspieszonego twardnienia zaprawy betonowej musi przebiegać ściśle według krzywej ogrzewania, co wymaga bardzo dokładnej i stałej kontroli technicznej.

W ostatnim wreszcie dziesięciu lat zastosowano czwartą w kolejności metodę produkcji cementów szybkosprawnych, w oparciu o cement portlandzki.

Zestawiając jego skład chemiczny w ten sposób, by stosunek zawartego w nim wapna do składników kwaśnych — a więc krzemionki, tlenku glinu i tlenku żelaza — dawał gwarancję maksymalnego nasycenia klinkru wapnem po bardzo dokładnym zmieleniu klinkru, o tym składzie chemicznym, otrzymuje się produkt odpowiadający warunkom cementu szybkosprawnego.

Cement otrzymany na tej drodze, obok szybkiego twardnienia wykonanej z niego zaprawy, posiada normalny czas wiązania, to znaczy minimum 45 minut od chwili zarobienia wodą. Pozwala to na wykonanie wszystkich czynności, związanych z wymieszaniem zaprawy i odprowadzeniem jej urządzeniami mechanicznymi na miejsce użycia, bez obawy przedwczesnego twardnienia.

Jest rzeczą wielkiej wagi, że stałość objętości szybkosprawnego cementu portlandzkiego podczas wiązania jest zupełna, co stawia go na wyższym poziomie od cementów glinowych i cementów mieszanych z aktywatorami. Natomiast wadą tego cementu są trudności technologiczne, związane z warunkami jego produkcji.

Wypalanie szybkosprawnego klinkru portlandzkiego o znacznej zawartości tlenku wapnia wymaga wysokiej temperatury spieku (ponad 1500 °C), aby całkowicie związać zasadowy tlenek wapnia z pozostałymi składnikami klinkru portlandzkiego. Wyższą temperaturę spieku osiągnąć można tylko przez zużycie dobrych gatunków węgla, co w konsekwencji pociąga za sobą konieczność wymurowania strefy spiekania w piecu obrotowym wysokogatunkowymi, importowanymi ceglami magnezytochromitowymi, wytrzymałymi wymaganą temperaturę.

Mielenie wypalonego klinkru portlandzkiego tą metodą na cement szybkosprawny przeprowadza się bardzo dokładnie, tak, aby pozosta-

łość na sicie o 4900 oczek/cm² (80 mikronów) przemielonego cementu była równa zero. Wymaga to wprowadzenia do produkcji nowoczesnych młynów, zużywających przy tak dokładnym mieleniu znaczne ilości energii elektrycznej jak również młyników.

Metoda ta, bezsprzecznie ze wszystkich dotychczasowych najbardziej racjonalna, zapewniała wprowadzenie gotowego produktu na budowę, który nie wymagał specjalnych dodatków, ani specjalnych dodatkowych urządzeń grzewczych.

Niestety, metoda ta nie mogła być w szerokiej skali przemysłowej zastosowana z powodu niemożności opanowania procesu technologicznego, który gwarantowałby masową produkcję cementu szybkoosprawnego nie tylko o wysokich, ale przede wszystkim o stałych własnościach wytrzymałościowych, jakich się wymaga od wartościowego materiału wiążącego.

Dalszą przyczyną ograniczenia masowej produkcji tego rodzaju cementu szybkoosprawnego jest stosunkowo wysoki koszt jego produkcji, który stawia pod znakiem zapytania ekonomię szerszego stosowania go w budownictwie.

Polska posiada od pięciu lat normy, określające minimalne warunki, jakie powinien spełniać cement marki „400“. Normy te są dość niskie w odniesieniu do początkowych wytrzymałości zapraw, bo przewidują po trzech dniach: 180 kg/cm² na ściskanie i 35 kg/cm² na złamanie.

Mimo to jednak cement marki „400“ dawał możliwość tylko przypadkowego osiągnięcia wytrzymałości określonych powyższymi normami, nie pozwalając tym samym na podjęcie jego produkcji w skali przemysłowej.

Właśnie badanie tej przypadkowości i czynników, które wpływały na otrzymanie dobrego jakościowo cementu marki „400“, naprowadziło nas na opracowanie nowej metody produkcyjnej cementu szybkoosprawnego.

Przy badaniu szlifów klinkru marki „400“, który nie spełniał warunków wytrzymałościowych po pierwszych dniach jego twardnienia — okazało się, że szlify te wykazywały grubsze ziarno zasadniczego składnika klinkru cementowego, jakim jest alit. Natomiast szlify klinkru, z którego wykonane zaprawy cementowe odpowiadały, a nawet przekraczały normy wytrzymałościowe po trzech dniach jego twardnienia — wykazywały kryształy alitu o mniejszych wymiarach, a co najciekawsze, że między ziarnistymi kryształami alitu występowały wydłużone formy alitu, w których wzajemny stosunek osi geometrycznych był przeważnie większy od jedności.

Zaobserwowane przez nas zjawisko ma swoje uzasadnienie w tym, że wymiary i forma zewnętrzna kryształów alitu bezsprzecznie muszą mieć zasadniczy wpływ na jego powierzchnię rozwiniętą.

Powierzchnia rozwinięta kryształów posiada duże i wielostronne znaczenie w większości procesów technologicznych. W szczególności ujawnia się ono przy produkcji materiałów wiążących. Od powierzchni rozwiniętej kryształów

zależy bowiem szybkość ich ulegania procesom hydratacji, co ma doniosłe znaczenie dla procesów twardnienia budowlanych zapraw wiążących.

Wielkość i forma kryształów, ma — podobnie jak w technologii odlewów stalowych — poważny wpływ na własności otrzymanego cementu, który uzyskuje się przez zmielenie spieczonych konglomeratów krystalicznych, jakimi są granule klinkru portlandzkiego z dodatkiem gipsu.

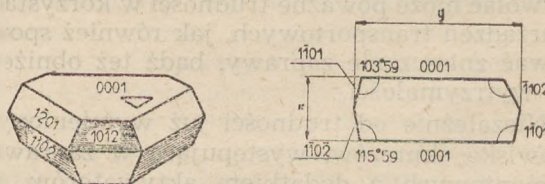
Pojedyncza granula klinkru portlandzkiego marki „400“ składa się głównie, bo w 60%, ze zlepionych kryształów krzemianu trójwapniowego, mającego zasadniczy wpływ — obok mniejszej, bo 12% liczącej ilości glinianu trójwapniowego — na szybkość twardnienia zaprawy cementowej po pierwszym dniu zarobienia jej wodą.

Badania szybkości hydratacji zaprawy cementowej, o średnim wymiarze cząstek zmielonego cementu równym 60 mikronów, wykazały, że głębokość hydratacji ziarna cementu po pięciu miesiącach wynosi zaledwie 6÷9 mikronów. (2).

Można stąd wnioskować, że w pierwszych dniach twardnienia betonu poważna część alitu o wymiarach 40 mikronów, nie bierze w ogóle udziału w procesie wiązania, a co za tym idzie, że mniejszy wymiar liniowy, jak i odpowiednia forma kryształu alitu wpływać będzie na zwiększenie udziału masy cementu już w pierwszych dniach procesu hydratacji.

Znajomość tego wpływu hydratacji w masie zmielonego cementu naprowadziła już przed dwoma laty inżynierów radzieckich na metodę powiększenia aktywności zaprawy, polegającą na rozszlamowaniu kryształów alitu, znajdujących się w ziarnach zmielonego cementu przez przemielenie cementu zmieszanego z wodą bezpośrednio przed wykonaniem betonu na miejscu budowy. (3).

O poważnym docenieniu tego problemu przez Związek Radziecki świadczy Uchwała Rady Ministrów ZSRR, zobowiązująca naukowców radzieckich do przeprowadzenia doświadczeń nad mokrym przemiałem cementu na miejscu budowy. Jak zauważyliśmy — cementsy, które posiadają mniejsze kryształy alitu wchodzące w skład pojedynczego ziarna cementu, ale w zamian za to w większych ilościach, dają większy wzrost wytrzymałości po ich poprzednim zmieleniu na mokro.



Rys. 1

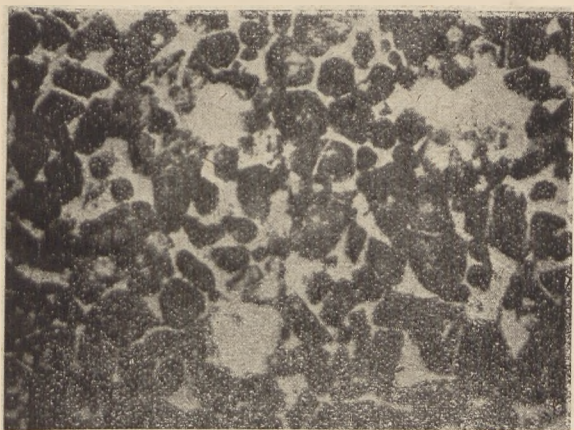
Zrozumiemy to dokładniej, jeżeli uświadomimy sobie, że w ziarnie zmielonego cementu marki „400“, które posiada przeciętny wymiar 60 mikronów, o procentowej zawartości alitu 60% i wymiarach jego pojedynczych kryształów równujących się 40 mikronom — znajduje się

miejsce zaledwie na dwa kryształy alitu. Tymczasem w podobnych ziarnach cementu o tych samych wymiarach 60 mikronów, w których jednak grubość kryształów alitu wyraża się liczbą 20 mikronów, ilość kryształów alitu zawarta w jednym ziarnie cementu wynosi 15. Przenikanie wody zarobowej do rozszlamowanych drobniejszych i liczniejszych kryształów alitu jest większe, aniżeli do grubych i mniej licznych kryształów tego alitu w ziarnie cementu.



Rys. 2

Tak więc możemy się spodziewać, że rozszlamowanie cementu na mokro, które samo w sobie daje poważne efekty aktywujące zaprawę cementową, znacznie może być spotęgowane, o ile potrafimy wyprodukować klinkier portlandzki posiadający kryształy o mniejszych niż zwykle wymiarach i odpowiedniej ich formie zewnętrznej.



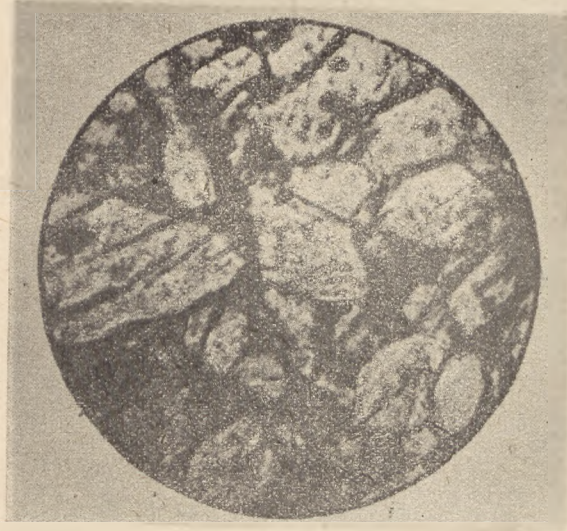
Rys. 3

Krzemian trójwapniowy — alit tworzy formy krystaliczne (rys. 1) (określone przez Guttmana i Gille), które należą do układu trójskośnego. Na tymże rysunku widzimy charakterystyczną formę przekroju przez kryształ alitu, przeprowadzonego prostopadłe do powierzchni rombeodru. (4).

Obserwacje szlifów klinkru portlandzkiego, wypalanego dotychczasowymi metodami, wskazują na znaczne rozbieżności w zewnętrznej budowie i wielkości, zawartych w nim kryształów alitu.

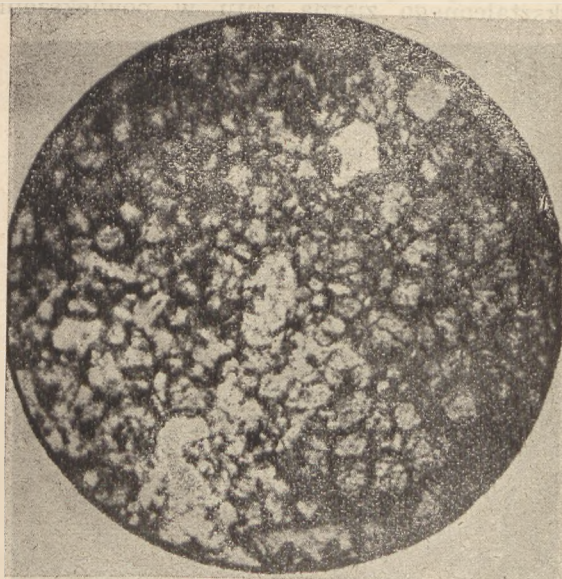
Formy zewnętrznej budowy, jakie przybiera alit w klinkrze portlandzkim, są w dotychczasowej

produkcji cementu portlandzkiego raczej kwestią przypadku i przez normy technologiczne nie są brane pod uwagę.



Rys. 4

Rysunki 2 i 3 przedstawiają w tym samym powiększeniu 280-krotnym szlify, wykonane z klinkrów wyprodukowanych w piecu szybowym i w piecu obrotowym. Na rysunku 2 widzimy kryształy, wchodzące w skład granuli klinkru wypalonego w piecu szybowym, o przeciętnych wymiarach 70 mikronów, o formach wybitnie ziarnistych. Na rysunku 3, wymiary kryształów, występujących w klinkrze wypalonym w piecu obrotowym, wynoszą przeciętnie 40 mikronów, przy czym spotyka się między formami ziarnistymi pewną ilość form wydłużonych, o stosunku osi geometrycznych 1,5.



Rys. 5

Tego rodzaju zewnętrzna budowa ziarn klinkru portlandzkiego wpływa między innymi na to, że początkowe wytrzymałości cementu wyprodukowanego w piecu szybowym — po wykonaniu z niego zapraw cementowych — są niższe od wytrzymałości zapraw wykonanych z cemen-

tu o podobnym składzie chemicznym lecz wyprodukowanym w piecu obrotowym.

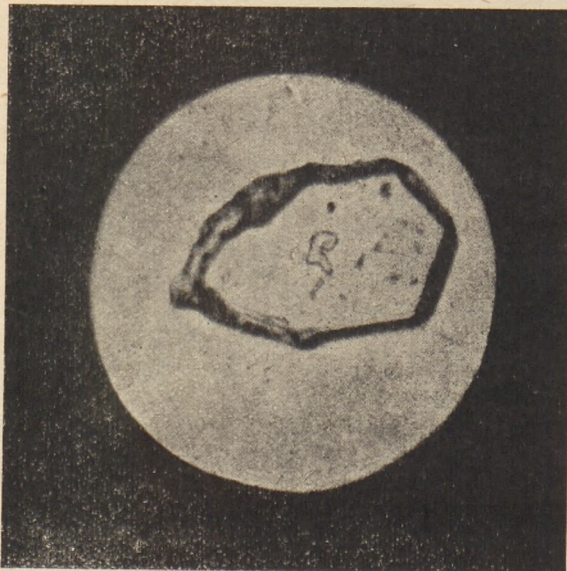


Rys. 6

Różnica wymiarów ziarn alitu występuje nie tylko w klinkrach wypalanych w tak znacznie różniących się agregatach, jak piec szczybowy i piec obrotowy.

Szereg zdjęć fotograficznych szlifów klinkru, umieszczonych w fachowej literaturze wskazuje na znaczne odchylenia w wymiarach alitu w klinkrze portlandzkim, wyprodukowanym w obrotowych piecach cementowych. Jung podaje dwa zdjęcia fotograficzne (rys. 4 i 5) szlifów klinkru w powiększeniu $180\times$, gdzie wymiary alitu wynoszą 100 mikronów (rys. 4) oraz około 40 mikronów (rys. 5). (5).

Schmidt podaje fotografie (rys. 6 i 7) z dobrze wykształconego ziarna alitu w powiększeniu



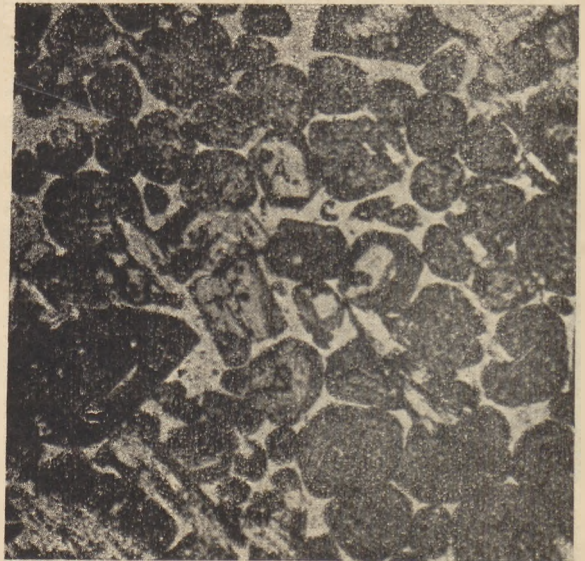
Rys. 7

$100\times$, o wymiarach 40 mikronów i wzajemnym stosunku osi geometrycznych $= 1,3$ (rys. 6 i 7). (6).

Bogue publikuje fotografię szlif klinkru (rys. 8) w powiększeniu $500\times$, z dobrze wy-

kształconymi ziarnami alitu o wymiarze 20 mikronów i wzajemnym stosunku osi geometrycznych $= 1,2$. (7).

Lea i Desch zamieścili w swym podręczniku fotografię szlif klinkru (rys. 9) w powiększeniu 235-krotnym, na której wymiary alitu $= 40$ mikronów a wzajemny stosunek osi geometrycznych $= 1,8$. (8).



Rys. 8

Witt umieszcza zdjęcia fotograficzne jednostronnego szlif klinkru z kryształami alitu (rys. 10), w których znajduje się kilka form prawidłowo wykształconych kryształów o wydłużonym stosunku osi geometrycznych $= 2,5$. (9).

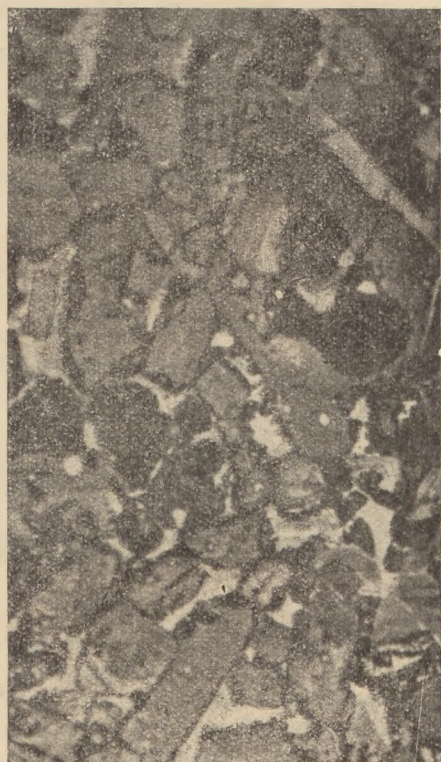


Rys. 9

Kühl przytacza szlif klinkru w powiększeniu 60-krotnym (rys. 11), o wybitnie zniekształconych, bardzo dużych formach krystalicznych, wywołanych silnym przetopieniem klinkru w piecu; wymiary kryształów $= 1350$ mikronów, o stosunku osi geometrycznych $= 20$. (10).

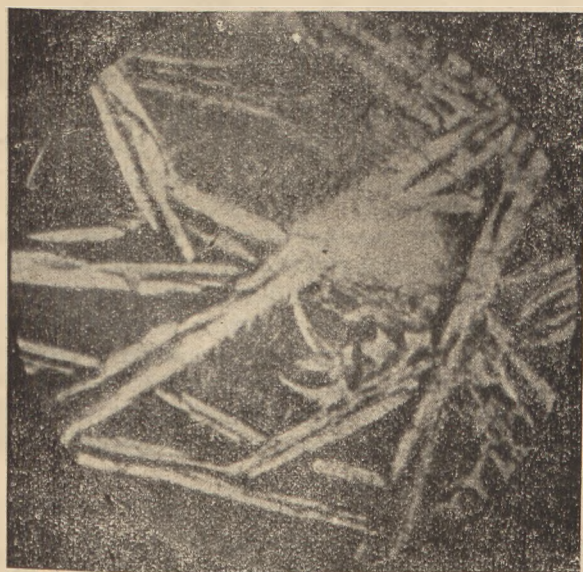
My ze swej strony zamieszczamy wykonane przez nas fotografie (rys. 12 i 13). Obydwa zdjęcia fotograficzne przedstawiają szlify klinkru w powiększeniu 240 razy. Klinkier, tak w jednym jak i w drugim wypadku, posiada skład che-

miczny zbliżony do siebie. Wykonane przez nas fotografie rentgenogramów obu klinkrów (rys. 14 i 15) wskazują na bardzo duże podobieństwo ich składów mineralnych.



Rys. 10

Zdjęcia rentgenogramowe, wykonano metodą proszkową w kamerze typu Debeya = Schererra, o przekroju $\phi = 57,3$ mm, na promieniowaniu miedziowym o długości fali rentgenowskiej $K\alpha$, $\lambda_{Cu} = 1,537 \text{ \AA}$, przy 45 KV 10 m A na aparacie typu Raymax.

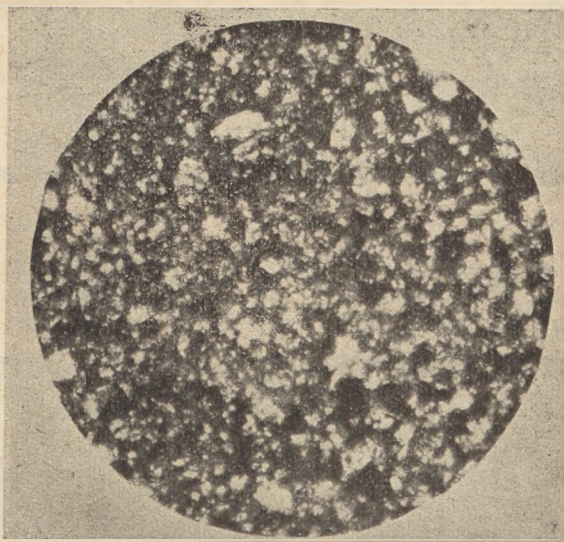


Rys. 11

Na podstawie wspomnianych wyżej zdjęć rentgenowskich rozwiązaliśmy diagramy obu typów klinkrów.

Rozwiązanie dla klinkru typu pierwszego (rys. 12) umieszczone jest w tablicy I.

Diagram klinkru cementu portlandzkiego wykazał analogiczne prążki dyfrakcyjne przy

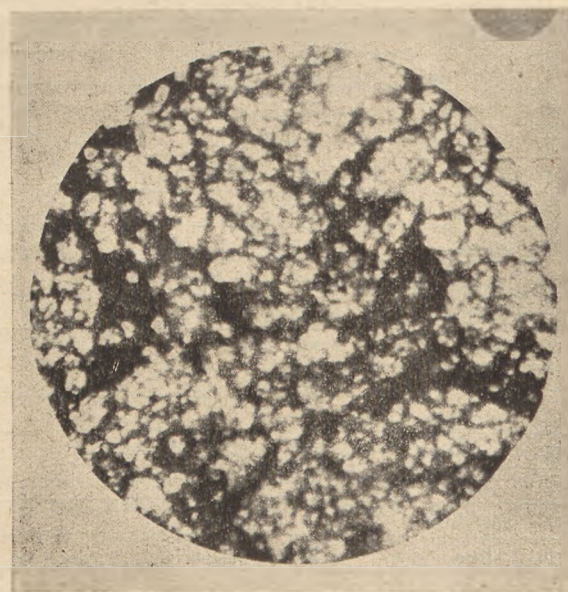


Rys. 12

użyciu tej samej kamery i zachowaniu analogicznych warunków naświetlania rentgenowskiego.

Diagram klinkru typu drugiego (rys. 13) wykazał analogiczne prążki dyfrakcyjne, przy użyciu tej samej kamery i zachowaniu analogicznych warunków naświetlania rentgenowskiego.

Porównując obliczony diagram z wzorcowymi tabelami, możemy stwierdzić, że oba typy klinkru pod względem swego składu mineralnego



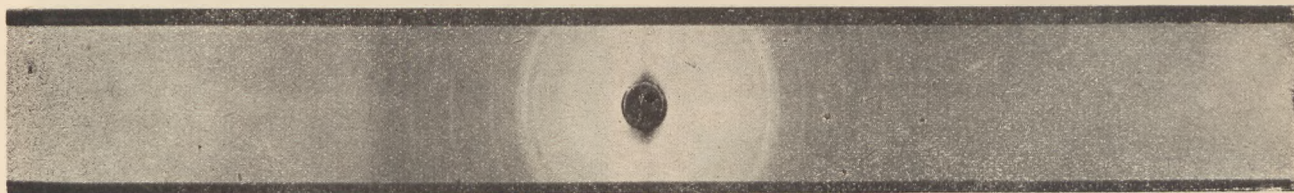
Rys. 13

są bardzo zbliżone do siebie. Obydwa — posiadają prążki dyfrakcyjne, charakterystyczne dla podstawowych minerałów występujących w klinkrze portlandzkim, do których należą: C_3S , C_2S , C_4A i C_3A . Poza nimi występują dwa słabe prążki dyfrakcyjne, określające odległość płaszczyzn sieciowych $d = 2,431$ i $1,395$, poza tym

jeden bardzo słaby prążek dyfrakcyjny, określający odległość $d = 1,110$.

Określone odległości płaszczyzn sieciowych d wskazują na istnienie w obu wypadkach, obok

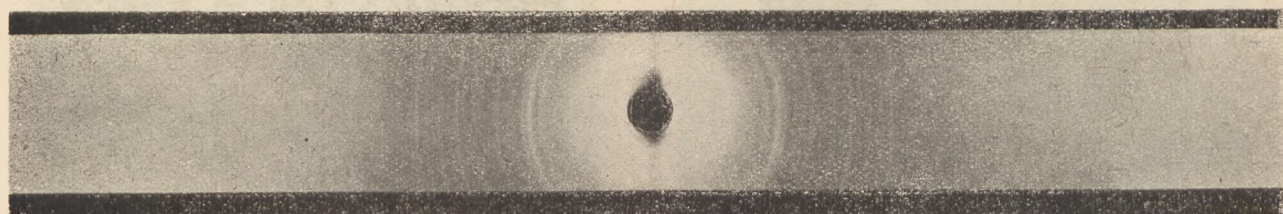
zawartość CaO w klinkrze drugim = 0,8% (rys. 13). Obydwa związki, tak wolne CaO, jak i C_5A_3 , występują w obu klinkrach w ilościach niewielkich, nie mając zasadniczego



Rys. 14

już wymienionych minerałów, również związku C_5A_3 . Występuje też w obu wypadkach prążek dyfrakcyjny o średnim natężeniu, który określa

wpływu na własności obu cementów. W praktyce obydwie szlify różnią się tylko wymiarami kryształów zasadniczego ich składnika, jakim



Rys. 15

odległość płaszczyzn sieciowych $d = 1,703$, charakterystyczny w układzie badanym tylko dla CaO.

Tablica I

Rentgenogram klinkru szybkosprawnego (Rys. 12)

Nr	Intensywność prążków dyfrakcyjnych	d	skład mineralny
1	silna	3,016	C_3S
2	b. silna	2,770	$C_3S, C_4AF, C_2S, C_3A(CaO)$
3	średnia	2,736	C_3S, C_2S
4	średnia	2,630	C_4AF
5	śr. silna	2,597	C_3S
6	słaba	2,402	CaO, C_2S
7	słaba	2,431	C_5A_3
8	silna	2,183	C_3S, C_2S
9	b. słaba	1,942	C_3A
10	słaba	1,920	C_4AF
11	słaba	1,903	C_3S
12	silna	1,764	C_3S
13	średnia	1,703	CaO
14	śr. silna	1,633	C_3S, C_2S
15	słaba	1,557	C_3A
16	średnia	1,541	C_3S, C_5A_3
17	silna	1,486	C_3S, C_3A
18	słaba	1,395	C_5A_3
19	średnia	1,200	C_3A, C_4AF
20	b. słaba	1,110	C_5A_3
21	b. słaba	1,020	C_3A, C_4AF

Stwierdzenie istnienia wapna w obu wypadkach jest zgodne z przeprowadzoną analizą fenolowo-alkoholową, która określa zawartość CaO w klinkrze pierwszym na 0,5% (rys. 12),

jest alit. Klinkier na rys. 12 posiada kryształy alitu wielkości około 15 mikronów, klinkier na rysunku 13 posiada kryształy alitu o wymiarze około 30 mikronów. Zaprawy wykonane z cementu, zawierającego kryształy alitu o większych wymiarach, wykazują po jednym dniu twardnienia wytrzymałości na zgniecenie równe 85 kg/cm². Natomiast zaprawy wykonane z cementu, zawierającego kryształy alitu o mniejszych — 15 mikr. wymiarach, wykazują w tych samych warunkach twardnienia 140 kg/cm².

Spomiędzy czynników, które mają wpływ na zewnętrzną budowę kryształów, poważne znaczenie posiada zbadane przez nas przesylenie roztworu poddawanego krystalizacji.

Na podstawie przeprowadzonej i opublikowanej przeze mnie pracy w roku 1938 pod tytułem „Opanowanie zewnętrznej formy kryształów podczas krystalizacji“ (11) i w oparciu o prace innych badaczy jak Marc (12), K. Spangenberg (13), Royer (14), Stanisł (15), Ting-Cabe (16), w oparciu o całość interesujących prac Żurawlewa nad rentgenostrukturą materiałów wiążących oraz mikrografii mineralnych składników cementu (17), można wyprowadzić ogólny wniosek, że — chcąc uzyskać najdrobniejszy kryształ, o najwyższym wzajemnym stosunku jego dłuższej osi geometrycznej do krótszej — należy proces krystalizacji prowadzić w stanie coraz bardziej wzrastającej metastabilności całego układu krystalizacyjnego.

Krystalizacja prowadzona w silnie przesyconych roztworach pozwala na uzyskanie dwóch głównych elementów zewnętrznej budowy kryształu, a mianowicie jego wielkości oraz zbadanego przez nas wzajemnego stosunku jego osi geometrycznych.

Zaznaczyć należy, że na podstawie przeprowadzonych przez nas badań we wspomnianej

wyżej pracy (11), wpływ przesylenia na budowę kryształów, określaną wzajemnym stosunkiem ich osi geometrycznych, zaznacza się tylko w kryształach, należących do układów nieregularnych.

Co prawda, wymieniona praca dotyczy badań nad wzrostem i budową zewnętrzną kryształów, otrzymywanych z ich roztworów wodnych, nie mniej, szereg obserwacji i wniosków udało nam się zastosować do zjawisk krystalizacyjnych, towarzyszących tworzeniu się alitu w klinkrze portlandzkim.

Do najważniejszych wniosków, które ułatwiły nam opanowanie budowy alitu, należą te, które dotyczą ogólnych praw kierujących wzrostem kryształów.

Najważniejsze z tych praw ujmuje warunki, pozwalające na uzyskanie maksymalnego przesylenia się układów krystalizacyjnych.

Jak najdłuższe utrzymanie układu w stanie metastabilnym, a co za tym idzie maksymalne przesylenie układu, uzyskuje się przez stosowanie:

1. gwałtownego przechłodzenia nasyconego roztworu,
2. użycie ciał trzecich (zanieczyszczeń), jakimi są koloidy, które dodawane do układów krystalizacyjnych utrudniają zawiązywanie się elementów siatki krystalizacyjnej,
3. pozbawianie go w okresie wzrastania metastabilności (przesycenia) bodźców:
 - a) krystalizacyjnych, jakimi są izomorfne zarodniki krystaliczne, występujące w układzie na skutek zanieczyszczeń,
 - b) bodźców mechanicznych w postaci wstrząsów, wibracji itp.,
 - c) bodźców termicznych.

Poważny wpływ na uzyskanie jak najmniejszych kryształów, o formach bardziej wydłużonych, mają własności fizyczne krystalizującego się produktu.

Większe efekty w otrzymaniu drobnego kryształu, o jak największym wzajemnym stosunku jego osi geometrycznych, dają tylko kryształy układów nieregularnych, które należą do Fischerskiego typu γ i δ , to znaczy związki, posiadające długi okres indukcji zarodnikowania krystalicznego (18) i związki charakteryzujące się stromymi politermami rozpuszczalności.

Na podstawie przeprowadzonych przez nas doświadczeń oraz analizy otrzymanych wykresów zależności pomiędzy stopniem przesylenia rozpuszczonych związków, a wzajemnym stosunkiem osi geometrycznych narastającego kryształu z przesyconego roztworu wyprowadziliśmy zależność którą można ująć w formie:

$$\rho = y/x = F[\Delta C^{f(d)}]$$

gdzie:

y/x — zmiana formy zewnętrznej otrzymanego kryształu z jego przesyconego roztworu, wyrażona wzajemnym stosunkiem jego osi geometrycznych.

ΔC — przesylenie roztworu w momencie zarodnikowania, wyrażone w molach na 1000 moli rozpuszczalnika.

$f(d)$ — wielkość zmienna większa od jedności, gdzie d jest odległością płaszczyzn sieciowych w poszczególnych fazach krystalicznych, charakterystycznych dla badanego kryształu.

Poznanie czynników, które mają wpływ na zewnętrzne formy kryształów podczas ich krystalizacji, ułatwiło nam poznanie warunków ruchowych i technologicznych, obowiązujących przy produkcji i wypalaniu klinkru o żądanych wymiarach kryształów alitu.

Przy badaniu czynników, które wpływały dodatnio na własności cementu marki „400“, okazało się, że wielkość i wzajemny stosunek osi geometrycznych w kryształach alitu uzależnione są od szeregu czynników, do których przede wszystkim należy zaliczyć rodzaj stosowanego surowca, określony strukturą geologiczną, mineralną złoża, zanieczyszczeniami, występującymi w surowcu i jego plastycznością.

Budowa kryształów alitu zależy w dalszym ciągu od stopnia dyspersji surowca, jak też sposobu rozdrabniania i mieszania surowca przed wypaleniem go na klinkier portlandzki. W znacznej mierze wielkość kryształów i forma zewnętrzna alitu zależne są od przebiegu temperatury wypału w piecu i temperatury chłodzenia wypalonego klinkru, od wymiarów nachylenia i obrotów pieca cementowego oraz od gatunku węgla używanego do wypału i popiołu w nim zawartego.

Nowa metoda oparta jest na stosowaniu wymienionych czynników, które powodują tworzenie się w klinkrze portlandzkim małych wymiarowych kryształów alitu o wydłużonych formach.

Nową metodę oparliśmy więc w mniejszym stopniu na własnościach chemicznych, a raczej na własnościach fizycznych cementu, a ściślej mówiąc na budowie krystalicznej jego półproduktu, to jest klinkru cementowego.

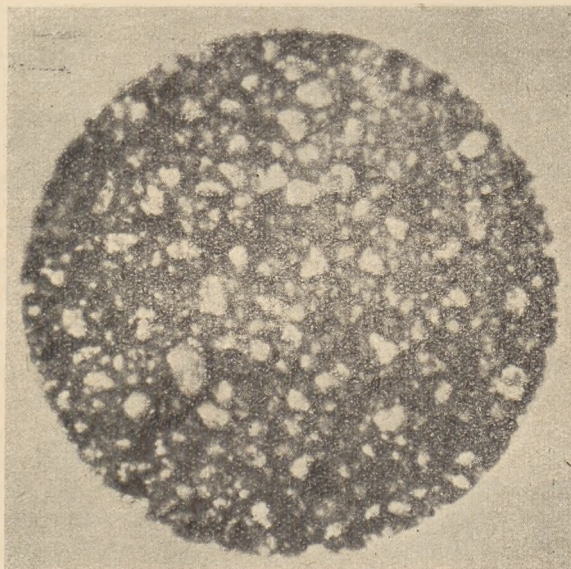
Zastosowana przez nas metoda nie opiera się na użyciu deficytowych surowców. Eliminuje stosowanie wysokogatunkowych materiałów ogniotrwałych i wysokogatunkowego węgla. Metoda ta nie wymaga kosztownych urządzeń przemiałowych, potrzebnych do bardzo dokładnego przemiałania cementu i wyklucza stosowanie aktywnych dodatków do wykonywanych na budowach zapraw cementowych.

Przeprowadziliśmy szereg mikroskopowych badań szlifów cementowych oraz dokonaliśmy obserwacji nad zachowaniem się kryształów alitu pod wpływem wody zarobowej, użytej w normalnym stosunku do masy cementu (25%).

Próby twardniejących zapraw cementowych, użytych do wykonania szlifów, przechowywane były w wodzie o temperaturze $18 \div 20$ °C. W czasie wspomnianych badań przekonaliśmy się, iż kryształy alitu znajdujące się w cemencie, ulegają z czasem daleko posuniętemu rozkładowi na skutek działania wody.

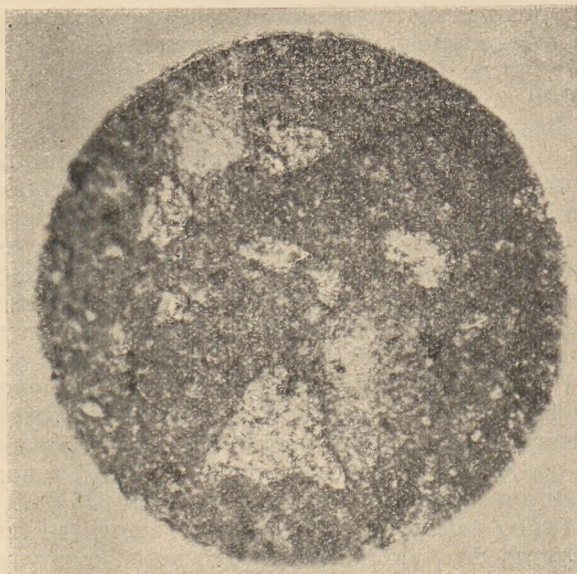
W czasie wspomnianych badań przekonaliśmy się, że kryształy alitu, znajdujące się w zaprawie cementowej, ulegają z czasem coraz to większemu rozkładowi na skutek działania wody. Ale nawet po kilku latach część z nich pozostaje nierozłożona.

Na wykonanym przez nas zdjęciu fotograficznym szlifu z ośmiogodzinnego zaczynu (rys. 16) widać wyraźne, w niewielkim stopniu zhydratyzowane, dobrze wykształcone kryształy alitu,



Rys. 16

które niewiele różnią się w swej postaci od form, występujących w szlifach klinkru portlandzkiego, który nie był poddawany działaniu wody. Badane szlify trzechletnich zapraw cementowych wykazują daleko idące zmiany w ich strukturze (rys. 17); niemniej jednak występują w nich jeszcze rdzenie niecałkowicie rozłożonych kryształów alitu, mimo trzechletniego działania wody hydratacyjnej.



Rys. 17

Na rysunku 17 widzimy, że pod wpływem działania wody nastąpiła daleko posunięta hydratacja alitu, która spowodowała częściowe przejście krzemianu wapniowego w postać osadów koloidalnych, otaczających pozostałości rdzeniowe z większych, nie całkowicie rozłożonych kryształów alitu.

Ilościowy wpływ tego rodzaju czynnika, jak wymiar i forma budowy kryształów alitu na

szybkość twardnienia zaprawy cementowej, określiliśmy w dalszej części tej pracy na drodze matematycznej.

Obliczone przez nas wzory, ujmujące ilościowy wpływ zewnętrznej budowy oraz wielkości kryształów alitu w klinkrze portlandzkim na własności cementu portlandzkiego, uzasadniają słuszność nowej metody i wytyczają drogi do dalszego podwyższenia jakości produkowanego przez nas cementu szybkosprawnego, jak również wskazują możliwości — jeszcze szerszego stosowania go w budownictwie.

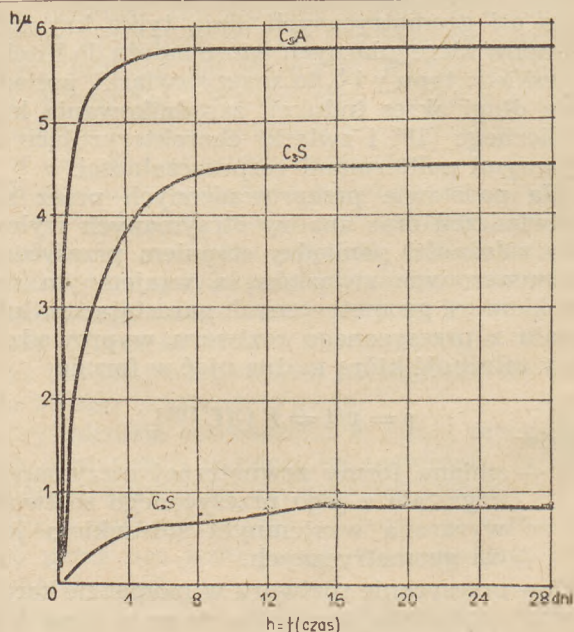
Opracowaliśmy sposób ilościowego ujęcia wpływu, jaki budowa kryształów alitu wywiera na wytrzymałość zaprawy po jednym dniu jej twardnienia. Opieramy go na obliczeniu różnicy, która istnieje pomiędzy wytrzymałością zaprawy wykonanej z cementu badanego o kryształach alitu wielkości 15 mikronów i wzajemnym stosunku ich osi geometrycznych = 1,5 i wytrzymałością zaprawy wykonanej z normatywnego cementu marki „400” o podobnym składzie chemicznym, ale o wymiarach kryształów alitu rzędu 40 mikronów i wzajemnym stosunku osi geometrycznych = 1.

Zakładamy w naszym obliczeniu, że obydwa cementy — a więc zarówno badany, jak i normatywny marki „400” — posiadają około 60% krzemianu trójwapniowego C_3S , 12% glinianu trójwapniowego C_3A , 8% braunmilerytu C_4AF i 20% C_2S ; zakładamy również, że składniki mineralne C_4AF i C_2S nie wpływają na własności twardnienia zapraw cementowych po pierwszym dniu zarobienia ich wodą.

Tablica II

Głębokość hydratacji mineralnych składników cementu w zależności od czasu hydratacji

po	1 dniu	2 dniach	3 dniach	7 dniach	28 dniach	150 dniach
C_3A	4,70 μ	5,20 μ	5,68 μ	5,70 μ	5,70 μ	
C_3S	2,25 μ	3,02 μ	3,60 μ	4,32 μ	4,44 μ	6,10 μ
C_2S	0,28 μ	0,40 μ	0,50 μ	0,62 μ	0,83 μ	



Wykr. II do tabl. II

Metoda nasza opiera się na danych o głębokości hydratacji (tabl. II), zachodzącej w kryształach wymienionych składników mineralnych cementu, określoną liczbą h , podaną w mikronach, w zależności od czasu przebiegającej hydratacji.

Zamieszczona tablica opracowana została przez Hubella (19).

Zależność pomiędzy narastającą wytrzymałością, a stopniem uwodnienia była tematem licznych badań. Werner (20), a następnie w kilka lat potem Eigier (21) stwierdzają, że narastanie wytrzymałości zapraw cementowych jest proporcjonalne do ilości uwodnionego materiału wiążącego.

Spostrzeżenia Eigiera rozwinęliśmy przez ilościowe powiązanie wpływu zewnętrznej budowy kryształów alitu na udział masy alitu w procesie hydratacji, a stąd na własności badanego cementu w okresie jego twardnienia.

Jeżeli przyjmiemy, że mamy dwie zaprawy wykonane z dwóch gatunków cementu o podobnych własnościach lecz różniących się budową zewnętrzną kryształów alitu, wówczas wytrzymałości wykonanych z nich zapraw będą proporcjonalne do ilości alitu biorącego udział w procesie hydratacji. Proporcję tę możemy wyrazić wzorem:

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{K_s}{K_n} \quad [1]$$

gdzie:

W_s — wytrzymałość w kg/cm^2 zaprawy, wykonanej z cementu badanego według Polskich Norm, po upływie jednego dnia od zarobienia jej wodą.

W_n — wytrzymałość w kg/cm^2 zaprawy wykonanej z normatywnego cementu marki „400” według Polskich Norm po 1 dniu od chwili zarobienia jej wodą.

K_s — ilość alitu w jednym gramie cementu badanego, który po 24 godzinach od chwili zarobienia wodą wchodzi w proces hydratacji; jednostka podana w gramach.

K_n — ilość alitu w jednym gramie cementu marki „400”, który po 24 godzinach wchodzi w proces hydratacji; jednostka podana w gramach.

Podstawowym czynnikiem, który ma zasadniczy wpływ na udział alitu w procesie hydratacji po pierwszych dniach twardnienia, jest głębokość hydratacji, zachodząca w jego kryształach i związany z tym wymiar liniowy oraz wzajemny stosunek osi geometrycznych w kryształach alitu. Ilość alitu wchodząca w proces hydratacji po pierwszych dniach twardnienia może być wyrażona różnicą pomiędzy całą ilością alitu, występującego w cemencie i rdzeniami w jego kryształach, które nie biorą udziału w procesie hydratacji, na skutek niedotarcia wody zarobowej od ich wnętrza. Zależność tę można wyrazić wzorem:

$$K_s = A - L_s \cdot v \cdot C \cdot 10^{12} \quad [2]$$

gdzie:

A — cała ilość alitu w jednym gramie cementu badanego wyrażona w gramach.

L_s — liczba kryształów alitu w jednym gramie cementu badanego.

v — objętość rdzenia w pojedynczym kryształach alitu badanego cementu, który nie bierze udziału w procesie hydratacji, po jednym dniu zarobienia zaprawy wodą; wielkość podana w μ^3 .

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{12} \mu^3$$

Liczbę kryształów alitu, znajdujących się w jednym gramie cementu, określamy przez podzielenie objętości, jaką zajmuje cała masa alitu w jednym gramie cementu przez objętość jednego kryształu alitu.

Objętość kryształu alitu określamy przez wpisanie kryształu alitu w graniastosłup umiarkowany, o wymiarach dłuższej jego osi, określonej przez cyfrę y i krótszej jego osi, określonej cyfrą x .

Objętość, jaką zajmie alit w jednym gramie cementu, określamy iloczynem odwrotności jego ciężaru właściwego, pomnożonej przez ilość alitu w jednym gramie cementu, określoną liczbą A .

Liczbę kryształów alitu, zawartą w jednym gramie cementu badanego wyrażamy więc wzorem:

$$L_s = \frac{A}{C \cdot y^2 \cdot x \cdot 10^{12}} \quad [3]$$

Objętość rdzenia alitu, który nie bierze udziału w procesie hydratacji, określamy objętością graniastosłupa o wymiarach kryształów alitu, określonych bokami y , x , pomniejszonych o głębokość dwustronnie zachodzącej hydratacji, określonej liczbą h .

Objętość rdzenia w kryształach alitu, który nie bierze udziału w procesie hydratacji, możemy określić wzorem:

$$v = (y - 2h)^2 \cdot (x - 2h) \cdot 10^{12} \quad [4]$$

Wymiary liniowe kryształów wzdłuż jego dłuższej osi geometrycznej y i wzdłuż jego krótszej osi x , jak i głębokość zachodzącej hydratacji w kryształach alitu wyrażamy w mikronach.

Ponieważ celem naszego obliczenia jest ujęcie ilościowego wpływu zewnętrznej formy kryształów alitu na wytrzymałość zaprawy cementowej po jednym dniu jej twardnienia, wobec tego odczytujemy z wykresu Hubella (tabl. II) zachodzącą głębokość hydratacji po jednym dniu, która wynosi $h = 2,25 \mu$.

Ciężar właściwy alitu $C = 3,25$.

Po podstawieniu powyższych dat we wzór [2], na ilość alitu w jednym gramie cementu badanego, otrzymujemy równanie:

$$K_s = A - \frac{A}{C(y^2 \cdot x)} \cdot 10^{12} \cdot \frac{(y-2h)^2 \cdot (x-2h)}{10^{12}} \cdot C = \\ = A \left[1 - \frac{(y-2h)^2 \cdot (x-2h)}{y^2 \cdot x} \right] \quad [5]$$

Z kolei przystępujemy do obliczenia ilości alitu, który ulega hydratacji w cemencie normatywnym „400”.

L_n — liczba kryształów alitu w jednym gramie cementu marki „400”.

V — objętość rdzenia pojedynczego kryształu alitu w cemencie normatywnym „400”, który nie bierze udziału w procesie hy-

dratacji po jednym dniu od zarobienia zaprawy cementowej z wodą.

$$L_n = \frac{A}{C \cdot Y^2 \cdot X \cdot 10^{12}} \quad [6]$$

$$V = (Y - 2h)^2 \cdot (X - 2h) \cdot 10^{12} \quad [7]$$

Y — liniowy wymiar kryształu alitu w klinkrze normatywnym „400” wzdłuż dłuższej jego osi geometrycznej, w mikronach.

X — liniowy wymiar kryształu alitu w klinkrze normatywnym „400” wzdłuż krótszej jego osi geometrycznej, w mikronach.

$$K_n = A - \frac{L_n \cdot V \cdot C}{10^{12}} = A - \frac{A}{C \cdot Y^2 \cdot X} \cdot 10^{12} \frac{(Y - 2h)^2 \cdot (X - 2h)}{10^{12}} C \quad [8]$$

Podstawiając wartość obliczonej na K_n i K_s w podanej poprzednio proporcji (1).

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{K_s}{K_n} = \frac{1 - \frac{(y - 2h)^2 \cdot (x - 2h)}{y^2 \cdot x}}{1 - \frac{(Y - 2h)^2 \cdot (X - 2h)}{Y^2 \cdot X}} \quad [9]$$

Wyrażając stosunek wzajemny osi geometrycznych w kryształach alitu w klinkrze badanym $y/x = \rho$, w klinkrze zaś normatywnym, przyjmując wzajemny stosunek osi geometrycznych $Y/X = 1$, wyprowadzamy następujący wzór:

$$\frac{W_s}{W_n} = \frac{1 - \frac{(y - 2h)^2 \cdot (y - 2h\rho)}{y^3}}{1 - \frac{(Y - 2h)^3}{Y^3}} \quad [10]$$

Ponieważ w klinkrze normatywnym wymiary liniowe alitu wynoszą 40 mikronów, głębokość hydratacji po jednym dniu = 2,25 mikronów, wobec tego wzajemny stosunek wytrzymałości obu cementów po jednym dniu twardnienia zaprawy możemy wyrazić wzorem:

$$P = \frac{W_s}{W_n} = x 3,33 \cdot \left[1 - \frac{(y - 2h)^2 \cdot (y - 2h\rho)}{y^3} \right] \quad [11]$$

Celem uzyskania pełnego obrazu, jaki wpływ wywierają na przyspieszenie twardnienia cementu wymiar alitu y (obliczony w mikronach) oraz wzajemny stosunek osi geometrycznych w jego kryształach — obliczamy współczynnik wzrostu wytrzymałości P w stosunku do cementu normatywnego:

1. przy zachowaniu stałości wzajemnego stosunku osi w kryształach alitu, przy zmiennej wartości liniowego wymiaru ziarna alitu y ,
2. przy zachowaniu stałego liniowego wymiaru alitu y i zmiennej wartości wzajemnego stosunku osi geometrycznych.

W obu wypadkach przyjmujemy głębokość hydratacji = $h = 2,25$ mikronów.

Wskaźnik wzrostu P w wypadku drugim, przy zmiennej wartości i stałej wartości y , będzie wynosił:

$$P_\rho = 0,7 + 0,3 \rho \quad [12]$$

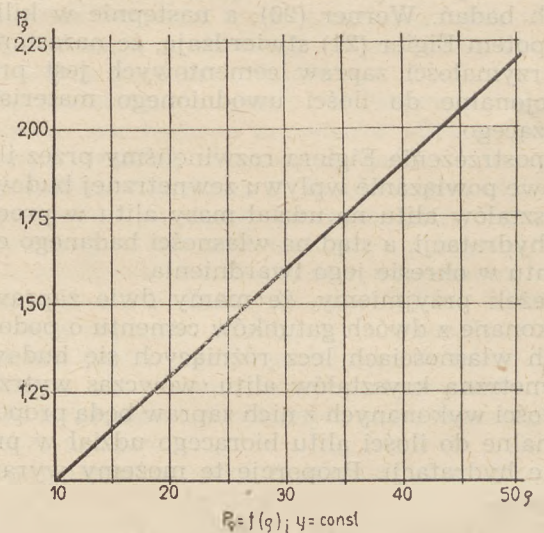
Na podstawie powyższego wzoru obliczamy zależność wskaźnika wzrostu P od wzajemnego

stosunku osi geometrycznych w kryształach, przy stałym y . (tabl. III).

Tablica III

$$P_\rho = f(\rho) \text{ przy } y = \text{const.} = x 40 \mu$$

y	40	40	40	40	40	40	40
ρ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
P_ρ	1,0	1,15	1,30	1,45	1,60	1,90	2,2



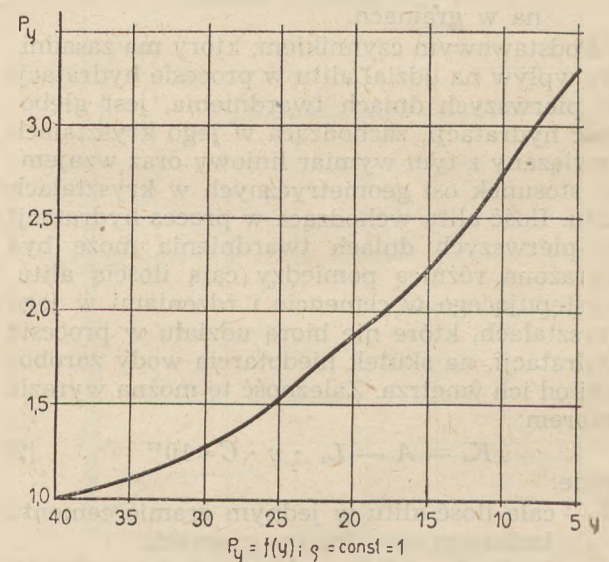
Wykr. III do tabl. III

Wskaźnik wzrostu wytrzymałości, w wypadku zmiennych wymiarów y i stałym stosunku wzajemnym osi geometrycznych $\rho = 1$ w kryształach alitu, będzie wynosił:

$$P_y = 3,33 \left[1 - \frac{(y - 4,5)^3}{y^3} \right] \quad [13]$$

Tablica IV

ρ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
y	40	35	30	25	20	15	5
P_y	1,0	1,1	1,27	1,53	1,78	2,19	3,3



Wykr. IV do tabl. IV

Na podstawie powyższego wzoru obliczamy zależność wskaźnika wzrostu wytrzymałości P_y zaprawy cementowej po jednym dniu jej twardnienia od zmniejszającego się wymiaru liniowego kryształu alitu y , przy stałym stosunku wzajemnym osi geometrycznych ρ w kryształach.

Jeżeli w cemencie badanym przyjmujemy, że wzajemny stosunek osi geometrycznych w kryształach $\rho = 1,5$ wymiar liniowy y mierzony po osi większej kryształu alitu $= 15 \mu$, wówczas przy głębokości hydratacji $h = 2,25$ mikronów, otrzymujemy współczynnik wzrostu wytrzymałości:

$$P_1 = 3,33 \left[1 - \frac{(15 - 2 \cdot 2,25)^2 \cdot (15 - 2 \cdot 2,25 \cdot 1,5)}{15^3} \right] = 2,4$$

Ponieważ wytrzymałości cementu normatywnego W_{n1} wynoszą po jednym dniu 60 kg/cm^2 na zgniecenie i 16 kg/cm^2 na złamanie — wytrzymałość cementu badanego wyniesie po jednym dniu:

$$W_{s1} = W_{n1} \cdot P_1 = 60 \cdot 2,4 = 144 \text{ kg/cm}^2$$

Wytrzymałość na złamanie:

$$W_{s1} = W_{n1} \cdot P_1 = 16 \cdot 2,4 = 38 \text{ kg/cm}^2$$

Wytrzymałości zapraw cementowych, obliczone na podstawie wzoru [10] po dwóch i trzech dniach twardnienia, zgodne są w przybliżeniu z wytrzymałościami prób uzyskanymi w laboratorium.

Natomiast te same teoretyczne obliczenia wytrzymałości różnią się już znacznie od wyników prób uzyskanych w laboratorium po 7 i 28 dniach. Występujące różnice są najlepszym dowodem słuszności teorii Żurawlewa i jednocześnie wskazują na zbyt jednostronne ujęcie przez Le Chatelier'a teorii wiązania. Teoria Le Chatelier'a, który uzasadnia procesy wiązania rozpuszczaniem się w wodzie składników mineralnych cementu, a następnie krystalizacją mniej rozpuszczalnych produktów hydratacji (z ich roztworów wodnych) — nie jest w stanie wyjaśnić odchyłek pomiędzy wynikami wytrzymałości uzyskanymi z jednej strony na drodze teoretycznych obliczeń, a z drugiej — w próbach laboratoryjnych uzyskanych po 7 i 28 dniach.

Nowa hipoteza Żurawlewa (26), oparta na bezpośrednich obserwacjach procesu wiązania cementu mikroskopem elektronowym, przyjmuje, że działanie wody w pierwszym stadium wywołuje rozbitcie kryształów jako wynik zeolitowej absorpcji, bądź też przenikania wody do mikroszczelin minerałów występujących w cemencie.

Dalszym etapem procesu działania wody na cement — zdaniem Żurawlewa — jest hydratacja minerałów połączona z wytwarzaniem jonowych lub molekularnych produktów uwodnienia.

Trzecie stadium charakteryzuje przechodzenie produktów uwodnienia do roztworu aż do momentu nasycenia nimi wody w zaprawie.

W następnym etapie — stwierdza Żurawlew — następuje łączenie się z sobą cząsteczek wodzianów na większe koloidalne konglomeraty, które autor hipotezy dzieli na szybko i wolno krystalizujące.

W pierwszych godzinach i dniach twardnienia zaprawy mamy do czynienia z działaniem wody na ścianki alitu bez większych przeszkód.

Dzięki temu hydratacja następuje szybko, zgodnie z wykresem Hubella (tablica II). Natomiast w późniejszym okresie, w którym część wolno krystalizujących koloidów otacza kryształy alitów błoną żelu o grubości około 140 \AA , dostęp wody do nich zostaje znacznie ograniczony (27).

W rezultacie zmniejsza się szybkość hydratacji, co powoduje uzyskanie mniejszych efektów pod względem wytrzymałości zaprawy, aniżeli to wynika z teoretycznych obliczeń.

W pierwszych dniach twardnienia, kiedy żel nie tworzy jeszcze zwartych uwarstwień nieprzepuszczających wody — jej dostęp do kryształów jest mniej ograniczony, co w konsekwencji powoduje, że szybkość hydratacji jest zgodna z wykresami Hubella, a więc zgodna z teoretycznie obliczoną przy pomocy wzoru [10] wytrzymałością badanych zapraw.

Na podstawie równania [10] obliczamy współczynniki wzrostu wytrzymałości zapraw badanego cementu P_2, P_3, P_7 i P_{28} , po dwóch, trzech, siedmiu i dwudziestu ośmiu dniach ich twardnienia. Głębokość hydratacji h w zależności od okresu twardnienia zaprawy, odczytujemy z tablicy II.

Obliczone przez nas na drodze teoretycznej W_s i w praktyce otrzymane wyniki wytrzymałości zapraw badanego cementu W zamieszczone są w tablicy V i wykresach V — a, b, c.

Próby wytrzymałości zapraw wykonywano według obowiązujących Polskich Norm, przy stosunku cementu do piasku: $1 : 1 : 2$; próbne bełeczki o wymiarze $4 \cdot 4 \cdot 16$ przechowywano w wodzie o temperaturze 19°C .

Na podstawie wyników zamieszczonych w tablicy V i analizy przebiegu krzywych na wykresach V a i V b, które obrazują wzrastające odchylenie pomiędzy teoretyczną wytrzymałością zaprawy W_s i w rzeczywistości otrzymaną wytrzymałością W — możemy ocenić zmniejszenie się dostępu wody hydratacyjnej do kryształów alitu w twardniejącej z biegiem czasu zaprawie cementowej.

Jeżeli założymy, że dostęp wody do kryształów alitu w pierwszym dniu twardnienia wynosi 100% , wówczas stopień obniżania się dostępu wody do kryształów alitu w następnych dniach twardnienia zaprawy cementowej, możemy ocenić obniżającym się stosunkiem W/W_s (wykres V c).

Z przebiegu krzywych W i W_s na wykresie V a i V b możemy wnioskować, że — mający duże znaczenie dla budownictwa szybkościowego — efekt powiększonych wytrzymałości zaprawy cementowej, spowodowany drobnymi kryształami alitu, osiągnęliśmy w pierwszych dniach twardnienia zaprawy. W dalszym okresie twardnienia zaprawy, wykonanej z cementu szybkoosprawnego nie osiągamy wytrzymałości przewidzianych krzywą W_s na skutek nawarstwiania się wokół kryształów alitu coraz mniej przepuszczających wodę warstw koloidalnych.

Wykres V a, wykres V b i wykres V c

Tablica V

Czas	h	P	W_n		W_s		W		W/W_s		W/W_s średnia
			złam.	zgniec.	złam.	zgniec.	złam.	zgniec.	złam.	zgniec.	
Dnie	Mikrony		kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²	kg/cm ²			
1	2,25	2,40	16	60	38	145	39	140	1,02	0,97	0,99
2	3,02	2,22	24	110	53	244	52	231	0,98	0,94	0,96
3	3,60	2,06	31	155	64	320	57	294	0,89	0,92	0,91
7	4,32	1,85	50	280	92	515	72	391	0,78	0,76	0,77
28	4,44	1,80	65	415	120	760	77	447	0,64	0,59	0,62

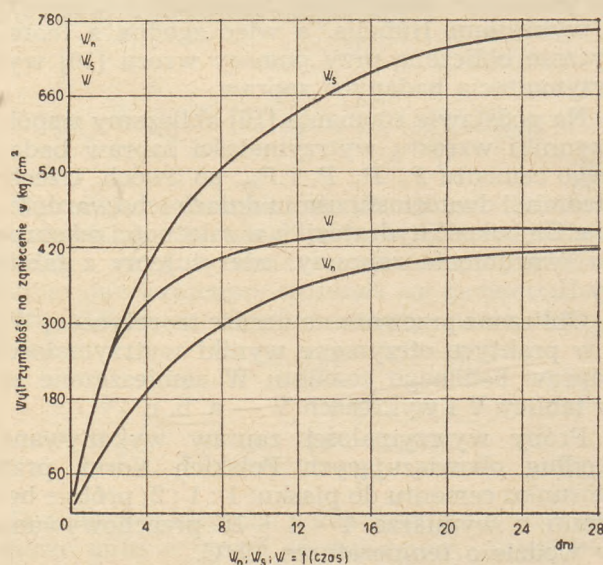
h — głębokość hydratacji odczytana z tabeli II.

P — współczynnik wzrostu obliczony ze wzoru [10], gdzie $y = 15$, $\rho = 1,5$ $Y = 40$ mikr.

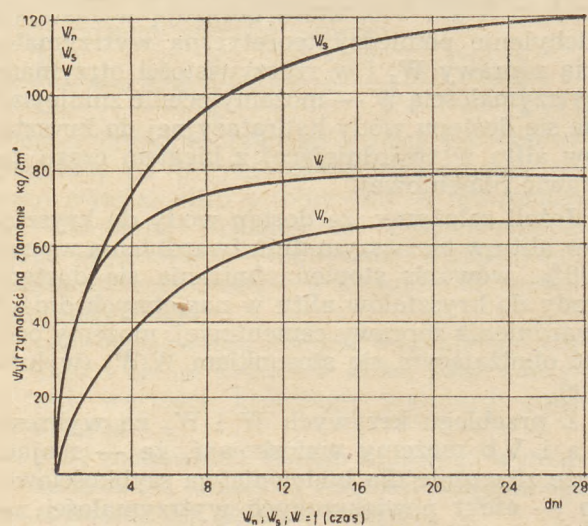
W_n — wytrzymałość zaprawy z cementu normalywnego określona na podstawie przeprowadzonych laboratoryjnie prób wytrzymałościowych.

W_s — wytrzymałość zaprawy z cementu badanego obliczona teoretycznie ze wzoru $W_s = P \cdot W_n$.

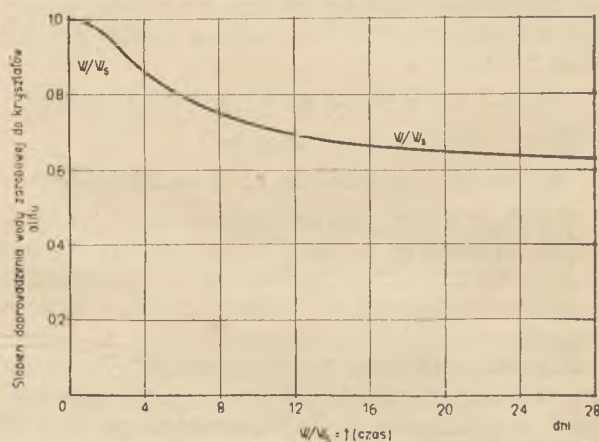
W — wytrzymałość zaprawy cementu badanego określona na podstawie przeprowadzonych laboratoryjnie prób wytrzymałościowych.



Wykres V a do tabl. V



Wykres V b do tabl. V



Wykres V c do tabl. V

powodują w dalszym okresie twardnienia znacznie szybsze ograniczenie wody zarobowej doprowadzonej do alitu, aniżeli to ma miejsce w cemencie o grubszej, a więc wolniej reagującej strukturze krystalicznej. Na podstawie wykresu V c możemy wnioskować, że ograniczanie dostępu wody zarobowej do kryształów alitu w cemencie o drobniejszej strukturze tych kryształów po 28 dniach wynosi 62% ilości wody, mającej w tym samym czasie dostęp do kryształów alitu w cemencie normalywnym.

Tak znaczny stopień ograniczenia dostępu wody zarobowej do kryształów alitu o wymiarze 15μ i wzajemnym stosunku osi geometrycznych wynoszącym 1,5, nie pozwala na osiągnięcie takiej wytrzymałości w późniejszym okresie twardnienia, jakiej powinniśmy się spodziewać po upływie 28 dni, gdyby głębokość hydratacji wynosiła $4,44 \mu$.

Ograniczanie dostępu wody do kryształów alitu w późniejszym okresie twardnienia zaprawy cementowej spowodowało, że znaczna część energii wewnętrznej niezhydratyzowanego alitu pozostała niewykorzystana w zaprawie. Pozbawiony odpowiedniej ilości wody alit stracił charakter materiału wiążącego i stał się jedynie kruszywem o mikronowych wymiarach.

Szybciej nawarstwiająca się koidalna produkty wodnego rozkładu alitu, na skutek zwiększonej powierzchni wywołanej jego drobnokrystaliczną strukturą,

Niemal zupełnie, bo wynoszące ponad 90%, wyzyskanie własności cementu o drobnej, krystalicznej strukturze alitu, osiągnęliśmy w jego początkowym okresie twardnienia. W późniejszym okresie twardnienia dalecy jesteśmy od uzyskania wytrzymałości zapraw z cementu szybkosprawnego, które powinny wynieść po 28 dniach: na zgniecenie — 760 kg/cm^2 i na złamanie — 120 kg/cm^2 .

Uzyskanie tak wysokiej wytrzymałości jest teoretycznie możliwe, jak to wynika z naszych obliczeń, i mogłoby być w praktyce osiągnięte, gdyby nam się udało doprowadzić pełną ilość wody potrzebną do zhydratyzowania tej części alitu, która powinna w czasie 28 dni ulec uwodnieniu z tytułu prawidłowo przebiegającej — przewidzianej badaniami Hubella — głębokości hydratacji i osiągniętej przez nas drobnokrystalicznej struktury alitu w cementach szybkosprawnych.

Sprawa dotychczas niewykorzystanej energii alitów w zaprawach wykonanych z cementu szybkosprawnego, po 28 dniach jego twardnienia, może dopiero wówczas znaleźć rozwiązanie, o ile zastosujemy środki, które — dodane do zapraw cementowych — powiększą przepuszczalność koloidalnych nawarstwień produktów wodnego rozkładu cementu otaczających kryształy alitu. Zastosowane środki, które wpłyną na większą przepuszczalność koloidalnych warstw osadowych na kryształach alitu, nie mogą zmieniać stałości objętości betonu lub też zaprawy cementowej, ani też obniżać adhezji pomiędzy kruszywem i produktami hydratacji mineralnych składników cementu.

Problem znalezienia środków, pozwalających na powiększenie przepuszczalności nawarstwień na kryształach alitu, będzie tematem dalszych prac Katedry Budowlanych Materiałów Wiązanych.

Ponieważ, jak już zaznaczono, laboratoryjne wyniki jednodniowych prób na wytrzymałość w pierwszym dniu twardnienia badanych cementów potwierdziły otrzymane daty, wynikające z teoretycznego przeliczenia, wobec tego możemy stwierdzić, że opanowanie przez nas dwóch parametrów, a mianowicie obniżenie wymiarów ziarna alitu w klinkrze szybkosprawnym i wzrost wzajemnego stosunku osi geometrycznych kryształów alitu, pozwala nam — przy zachowaniu tego samego składu chemicznego cementu — zwiększać znacznie wytrzymałości zapraw szybkosprawnych cementów po jednym dniu twardnienia w stosunku do normatywnej wytrzymałości cementu marki „400“.

Inne własności cementów szybkosprawnych, dzięki podobnemu składowi chemicznemu, znajdują się w granicach cementu portlandzkiego marki „400“, to znaczy wykazują początek wiązania po upływie co najmniej 45 minut i koniec — po upływie około czterech godzin od chwili zarobienia zaprawy z wodą.

Stopień zmielenia cementu szybkosprawnego leży w granicach cementu marki „400“, to zna-

czy około 5% pozostałość na sicie 4900 i 0,2 na sicie 900.

Stażność objętości zupełna.

Próby Le Chatelier'a w granicach $2 \div 3 \text{ mm}$.

Zawartość wolnego wapna, oznaczonego metodą fenolowo-alkoholową, nie przekracza 0,5%.

Skład chemiczny i mineralny — podobny do składu cementu marki „400“, to znaczy współczynnik nasycenia wapnem = 0,95.

Zawartość:

C_3S	— 60%
C_2S	— 20%
C_4AF	— 8%
C_3A	— 12%

Ciepło wiązania cementu szybkosprawnego różni się dość znacznie od ciepła wiązania cementu marki „400“, co może mieć poważny wpływ na szersze stosowanie tego cementu w przeciętnych warunkach zimowych naszego kraju.

Podobnie jak szybkość twardnienia cementu, tak i jedna z podstawowych własności cementu, a mianowicie ciepło wiązania, jest zależne od wymiarów i wzajemnego stosunku osi geometrycznych w kryształach alitu. Ponieważ rozszalowanie zapraw betonowych, wykonanych z cementu szybkosprawnego odbywa się na większości budowli po trzydniowym okresie jego twardnienia, wobec tego zajmujemy się ilością ciepła, wydalanego przez badany cement o mniejszych wymiarach alitu, po trzech dniach od zarobienia go wodą.

Jest rzeczą wiadomą, że ciepło wiązania cementu po danym okresie jego twardnienia jest sumą iloczynów procentowej zawartości składników danego cementu i odpowiadającego im ciepła hydratacji.

Obserwując wpływ form krystalicznych alitu na szybkość twardnienia cementu, wyciągamy dalszy wniosek, a mianowicie, że ciepło wiązania cementu po trzech dniach jego twardnienia, będzie także zależne od budowy pojedynczych kryształów alitu i zachodzących w nich procesów hydratacji.

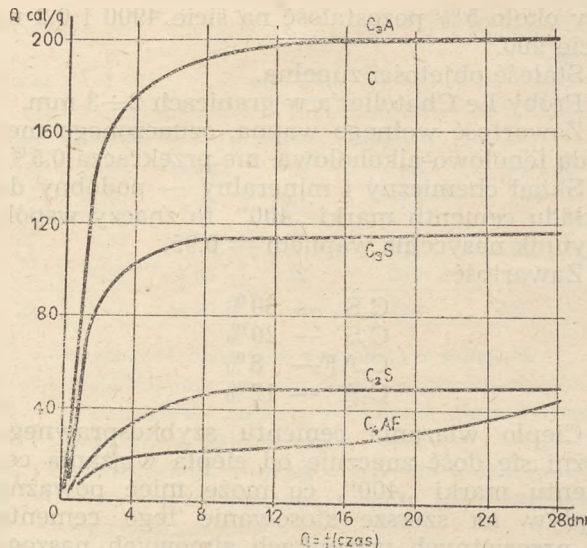
Procentową zawartość mineralnych składników cementu, to jest belitu, braunmilerytu i glinianu trójwapniowego oznaczamy przez C_3S , C_4AF i C_3A . Ilość alitu, znajdującą się w jednym gramie cementu, oznaczono przez A.

Dla obliczenia ciepła hydratacji posługujemy się wartościami ciepła wiązania wymienionych składników mineralnych po trzech dniach zarobienia ich wodą oraz ciepłem hydratacji C_3S po jego pełnym procesie wiązania, zachodzącym po jednym roku. (22).

Tablica VI

Ciepło wydzielone w cal/g

Składniki mineralne cementu	po 3 dniach	po 7 dniach	po 28 dniach	po roku
C_3A	170	188	200	
C_3S	98	110	114	140
C_4AF	29	43	48	
C_2S	19	20	44	



Wykr. VI do tabl. VI

Zależność ciepła wiązania cementu od wymiarów liniowych alitu y i formy jego kryształu, wyrażonego wzajemnym stosunkiem osi geometrycznych, ujmujemy wzorem:

$$Q = \frac{C_2S \cdot 20 + C_4AF \cdot 30 + C_3A \cdot 170}{100} + 140 \cdot A \left[1 - \frac{(y - 2h\rho) \cdot (y - 2h)^2}{y^3} \right] \quad [14]$$

Zakładając, że:

- C_2S — 20%
- C_4AF — 8%
- C_3A — 12%
- A — 0,6 grama

wyprowadzamy wzór, który nam pozwala obliczyć ciepło wiązania cementu:

$$Q = 111 - 84 \cdot \frac{(y - 2h)^2}{y^3} \cdot (y - 2h\rho) \quad [15]$$

Posługując się powyższym wzorem, możemy obliczyć ciepło hydratacji cementu po trzech dniach jego twardnienia, w zależności od wielkości i zewnętrznej budowy kryształów alitu.

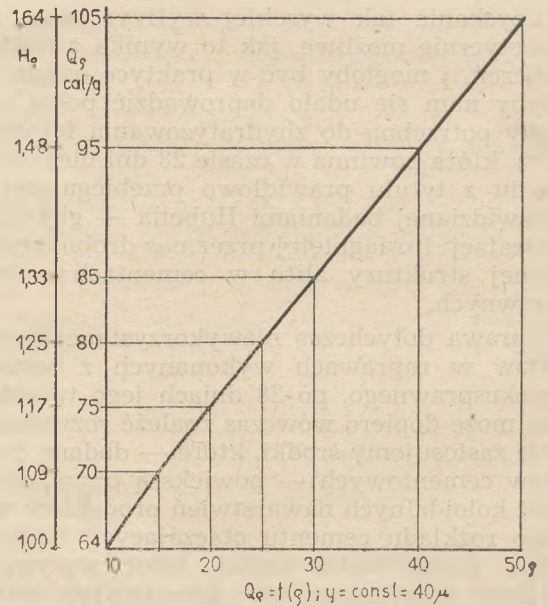
Celem przedstawienia pełnego wpływu obu parametrów, składających się na budowę kryształu, to znaczy wymiaru liniowego y i wzajemnego stosunku osi geometrycznych w kryształach ρ , obliczamy funkcję ciepła Q , zależności przy stałym wymiarze liniowym $y = \text{const} = 40 \mu$, a zmienną wartością ρ stosunku osi geometrycznych oraz funkcjonalną zależność Q_y przy stałym stosunku $\rho = \text{const} = 1,0$, o zmiennym wymiarze liniowym kryształów alitu y . Głębokość hydratacji w obu wypadkach odczytujemy z wykresu Hubella = 3,6 μ

$$Q_\rho = 54 + 10,3 \rho \quad [16]$$

Na podstawie powyższego wzoru obliczamy zależność $Q_\rho = f(\rho)$ i współczynnik wzrostu ciepła wiązania w stosunku do normatywnego cementu H_ρ .

$Q_\rho = f(\rho); y = \text{const} = 40 \mu$ Tablica VII

y	40	40	40	40	40	40	40
ρ	1,0	1,5	2	2,5	3,0	4,0	5,0
$Q_\rho \frac{\text{cal}}{\text{g}}$	64	70	75	80	85	95	105
H_ρ	1,0	1,09	1,17	1,25	1,33	1,48	1,64



Wykr. VII do tabl. VII

Z kolei przystąpimy do obliczenia zależności:

$$Q_y = 111 - 84 \cdot \frac{(y - 7,2)^3}{y^3} \quad [17]$$

Na podstawie powyższego wzoru obliczamy wykres zależności $Q_y = f(y)$ i współczynnik wzrostu ciepła hydratacji H_y w stosunku do normatywnego cementu.

$Q_y = f(y); \rho = \text{const} = 1$ Tablica VIII

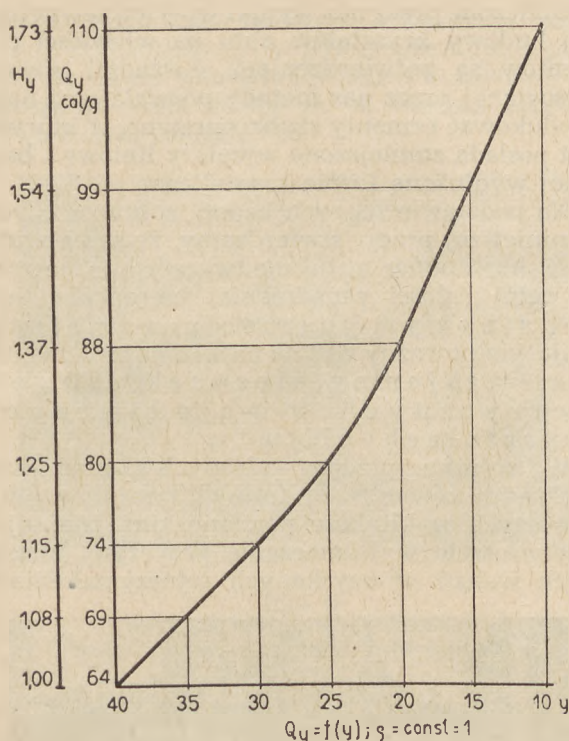
ρ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
y	40	35	30	25	20	15	10	5
cal	64	69	74	80	88	99	110	123
g								
H_y	1,00	1,08	1,15	1,25	1,37	1,54	1,73	1,92

W badanym klinckrze przyjęliśmy wymiar liniowy alitu = 15 μ i wzajemny stosunek osi geometrycznych $\rho = 1,5$. Stąd ciepło wiązania cementu badanego, po trzech dniach jego twardnienia, będzie wynosiło:

$$Q = 111 - 84 \cdot \frac{(15 - 7,2)^3}{20^3} \cdot (20 - 2 \cdot 3,6 \cdot 1,5) = 106 \text{ cal/g}$$

Na skutek uzyskanych zmian strukturalnych w budowie kryształu alitu, ilość wydzielonego ciepła, w przeciągu trzech dni twardnienia jego zaprawy, jest wyższa od ciepła wydzielonego przez cement normatywny marki „400“ o podobnym składzie chemicznym. Różnica w ilości wydzielonego ciepła przez oba cementy wynosi:

$$106 - 64 = 42 \text{ cal na gram cementu}$$



Wykr. VIII do tabl. VIII

Tego rodzaju różnica w ilości wydzielonego ciepła przez badany cement może mieć poważny wpływ na temperaturę twardniejącego betonu w okresie pierwszych trzech dni od zarobienia go wodą.

Na podstawie wzoru [15], ujmującego funkcjonalną zależność pomiędzy zewnętrzną budową alitu a ciepłem hydratacji, możemy wyprowadzić funkcję zależności pomiędzy uzyskaną temperaturą adiabatycznie podgrzewającego się betonu, a wymiarami i wzajemnym stosunkiem osi geometrycznych w kryształach alitu.

Wzrost temperatury w betonie, przy jego adiabatycznym podgrzewaniu się, możemy obliczyć ze wzoru:

$$t_2 - t_1 = \frac{Q}{M \cdot G} \cdot N \quad [18]$$

gdzie:

- M — ciepło właściwe betonu,
- G — ciężar m^3 betonu w tonach,
- t_2 — temperatura betonu po trzech dniach zarobienia go wodą,
- t_1 — średnia temperatura kruszywa i wody w betonie przed jego zarobieniem wodą w $^{\circ}C$,
- N — ilość cementu wyrażona w tonach na m^3 betonu.

Po podstawieniu wzoru [18] do wzoru [15] — na ilość wydzielonego ciepła przez cement po trzech dniach jego twardnienia, obliczamy zależność temperatury zarobionego betonu po trzech dniach, od zewnętrznej budowy kryształów alitu.

$$M \cdot G \cdot \frac{(t_2 - t_1)}{N} = 111 - 84 \frac{(y - 2h)^2}{y^3} \cdot (y - 2hp)$$

Stąd temperatura betonu:

$$t_2 = \frac{N}{MG} \left[111 - 84 \frac{(y - 2h)^2}{y^3} \cdot (y - 2hp) \right] + t_1 \quad [19]$$

Ciepło właściwe M i ciężar m^3 betonu G obliczamy ze składu betonu.

Najodpowiedniejszy skład betonu przy użyciu cementu szybkosprawnego, opracowany został przez Instytut Techniki Budowlanej. Przedstawia się on następująco:

szybkosprawny cement	= 0,350 ton = N
suchy podzwirek	= 0,418 „
sucha pospóła	= 1,465 „
woda	= 0,170 „

$$G = 2,403 \text{ ton}$$

ciepło właściwe wody = 1,00

ciepło właściwe suchego kruszywa = 0,19

$$M = \frac{0,418 + 1,465 + 0,350}{2,403} \cdot 0,19 + \frac{0,170}{2,403} \cdot 1,0$$

$$M = 0,247$$

$$M \cdot G = 0,247 \cdot 2,403 = 0,595$$

Po podstawieniu obliczonych wartości do wzoru [19] otrzymujemy:

$$t_2 = 66 - 50 \cdot \frac{(y - 2h)^2}{y^3} \cdot (y - 2hp) + t_1 \quad [20]$$

Przyjmując, że temperatura kruszywa i wody w zimie = $1^{\circ}C$, h = głębokość hydratacji po trzech dniach = 3,6 — temperatura betonu będzie wynosiła:

$$t = 67 - 50 \cdot \frac{(y - 7,2)^2}{y^3} \cdot (y - 7,2p) \quad [21]$$

Celem poznania pełnego wpływu, jaki wywiera budowa zewnętrznej formy kryształów alitu na temperaturę adiabatycznie podgrzewanego betonu ciepłem hydratacji cementu, po upływie trzech dni od chwili zarobienia betonu wodą, zakładamy w pierwszym przypadku stałość wymiarów liniowych alitu = 40 μ , przy zmiennej wartości wzajemnego stosunku osi geometrycznych ρ w kryształach alitu.

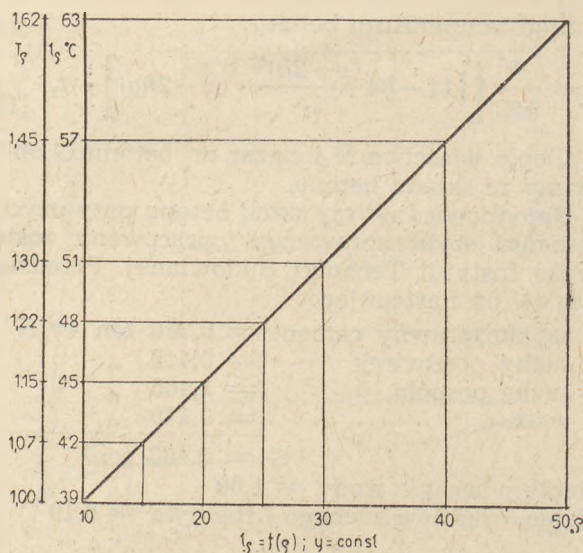
W drugim wypadku zakładamy, przy stałej wartości $\rho = 1,0$, zmianę wymiarów liniowych kryształów alitu y .

W pierwszym wypadku temperatura betonu będzie wynosiła:

$$t_p = 33 + 6 \cdot \rho \quad [22]$$

Na podstawie powyższego wzoru obliczamy wykres zależności $t_p = f(\rho)$ i współczynnik wzrostu temperatury betonu T_p w stosunku do normatywnego cementu.

$t_p = f(\rho)$		Tablica IX					
y	40	40	40	40	40	40	40
ρ	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
t_p	39	42	45	48	51	57	63
T_p	1,0	1,07	1,15	1,22	1,30	1,45	1,62



Wykr. IX do tabl. IX

W drugim wypadku:

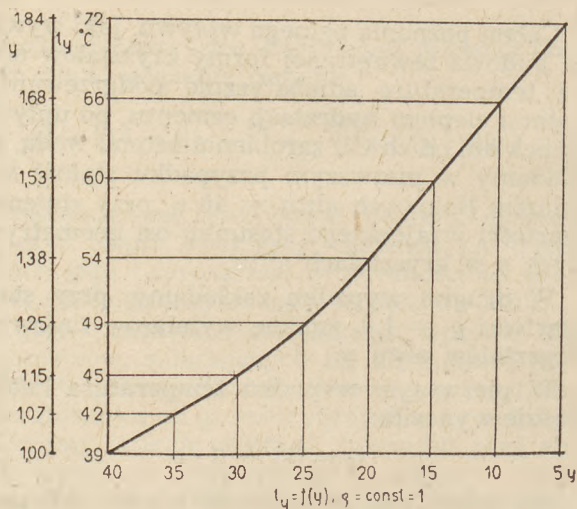
$$t_y = 67 - 50 \cdot \frac{(y - 7,2)^3}{y^3}$$

Na podstawie tego wzoru obliczamy wykres zależność $t_y = f(y)$ i współczynnik wzrostu temperatury T_y w betonie w stosunku do normatywnego cementu.

$$T_y = f(y)$$

Tablica X

ρ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
y	40	35	30	25	20	15	10	5
t_y	39	42	45	49	54	60	66	72
T_y	1,0	1,07	1,15	1,25	1,38	1,53	1,68	1,84



Wykr. X do tabl. X

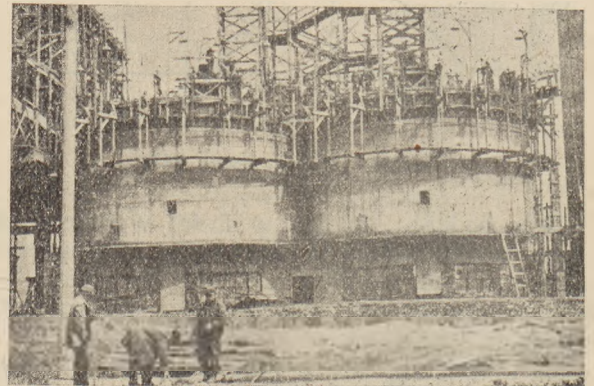
Ponieważ w badanym klinkrze przyjęliśmy średni wymiar liniowy kryształów alitu $y = 15 \mu$, zaś wzajemny stosunek osi geometrycznych w kryształach alitu $\rho = 1,5$, temperatura adiabatycznie podgrzewanego betonu, wywołana procesami hydratacji, wyniesie:

$$t = 67 - 50 \frac{(y - 7,2)^3}{y^3} \cdot (y - 7,2 \cdot 2) = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Obliczone przez nas wyniki wpływu zewnętrznej budowy kryształów alitu na własności cementów są potwierdzeniem słuszności nowej, stosowanej przez nas metody pozwalającej nam produkować cementy szybkospawne, w których alit posiada zmniejszone wymiary liniowe i bardziej wydłużoną formę krystaliczną.

Na podstawie naszych badań, zobrazowanych w niniejszej pracy, stwierdzamy, że sama wielkość kryształów alitu nie wyczerpuje jeszcze w pełni całości zagadnienia, bo oprócz tego dodatkowym jeszcze parametrem mającym poważny wpływ na własności cementu, jest wzajemny stosunek osi geometrycznych w pojedynczych kryształach alitu.

W wyniku przeprowadzonych badań nad wpływem zewnętrznej formy kryształów alitu zawartych w klinkrze portlandzkim, znajdujemy wreszcie wytłumaczenie przyczyny znacznych wahań w uzyskanych wytrzymałościach



Rys. 18

Budowa cementowni Wierzbica
Stan budowy w dniu 12. V. 53 o godzinie 10

zapraw cementowych, specjalnie w okresie po pierwszych dniach ich twardnienia, mimo stałości składu chemicznego i podobnego stopnia zmielenia badanego cementu.

W świetle naszych obliczeń jakże niepełne okazują się dotychczasowe normy, które wprowadzają ocenę cementu stopniem jego zmielenia, to znaczy pozostałością cementu na sicie 4900 lub też 900, odpowiadających wymiarom 80 i 200 μ .

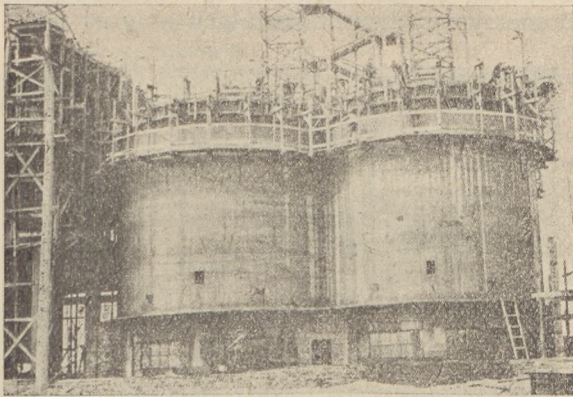
Prawdziwej oceny cementu można dokonać przez oznaczenie rozwiniętej powierzchni cementu i mikroskopowymi badaniami szlifów klinkru portlandzkiego, określających nie tylko liniowy ich wymiar, ale i wzajemny stosunek osi geometrycznych w kryształach alitu.

Produkowany w skali przemysłowej cement szybkospawny okazał się podczas zastosowania go przy budowie obiektów przemysłowych wartościowym tworzywem wiążącym. (23).

Wedle wypowiedzi Ministerstwa Budownictwa Przemysłowego i Instytutu Techniki Budowlanej, wskazane jest podjęcie akcji celem zapewnienia szybkiego rozwoju produkcji tego gatunku cementu w Polsce. (24).

Protokoły otrzymane przez Ministerstwo Budownictwa Przemysłowego z terenu wykonywa-

nych priorytetowo budowli — wskazują, że cement szybko sprawny w poważnym stopniu przyczynił się do zbudowania hali o kubaturze wynoszącej około 60 000 m³ w okresie zaledwie dwudziestu siedmiu dni.



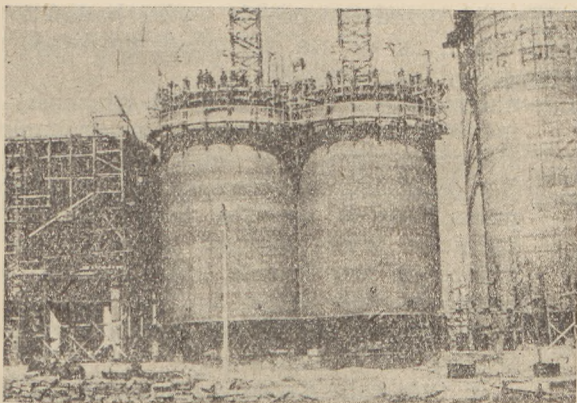
Rys. 19
Budowa cementowni Wierzbica
Stan budowy w dniu 14. V. 53 o godz. 10

Jednocześnie okazało się, że przy stosowaniu tego gatunku cementu okres trzymywania konstrukcji żelbetonowych w szalunkach można skrócić z piętnastu dni, nawet do trzech dni.

Przy produkcji szedów i kratownic można było rozbierać formy i szalunki po 10 godzinach od ich uformowania.

Na terenie cementowni „Wierzbica“ wybudowano z cementu szybko sprawny sposobem ślizgowym, w oparciu o radziecką dokumentację, boczne ściany czterech silosów betonowych, w przeciągu sześciu dni i 22 godzin. Przy budowie silosów wierzbickich osiągnięto szczytowy pułap szalunków w ostatnim dniu budowy = 4,7 m na dobę.

Zamieszczone fotografie (18, 19, 20, 21, 22, 23) przedstawiają postęp robót budowlanych w Wierzbicy przy budowie silosów cementowych.



Rys. 20
Budowa cementowni Wierzbica
Stan budowy w dniu 16. V. 53 o godz. 10

Doniosłą rolę spełnia również cement szybko sprawny w wypadkach, gdy zachodzi konieczność szybkiego usuwania awaryjnych skutków w budownictwie.

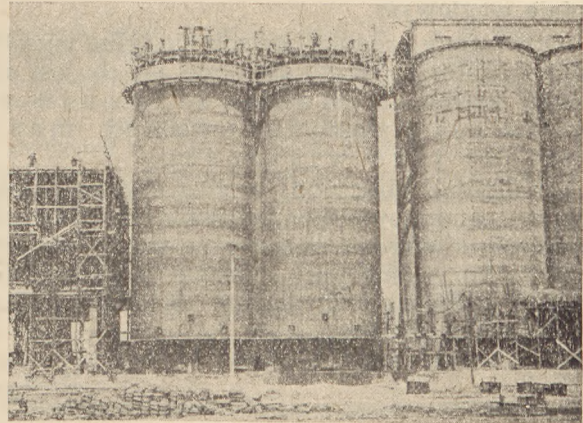
Interesujące wyniki z zastosowania cementu szybko sprawny do produkcji prefabrykatów strunobetonowych otrzymał inż. R. Malinowski. W osiemnaście godzin od zarobienia betonu uzyskano takie wytrzymałości bez stosowania podgrzewania, że mogło nastąpić zwolnienie strun. Pozwala to na zorganizowanie produkcji wspomnianych prefabrykatów w cyklu dwudziesto-czterogodzinnym. (25).

Dane tablicy XI są wytrzymałościami w kg/cm² zapraw wykonanych według Polskich Norm (beleczek o wymiarach 4 · 4 · 16 cm) i wymiarach alitu w granicach $\gamma = 15 \mu$, $\rho = 1,5$. Rysunek 12 stanowi szlif klinkru w powiększeniu 240 krotnym.

Tablica XI

Wytrzymałość w kg/cm ²	po 12 godz.	po 1 dniu	po 2 dniach	po 3 dniach	po 7 dniach	po 28 dniach
na zgniecenie	60,1	140,0	231	294	391	447
na złamanie	19,9	39,0	52,1	56,9	71,8	77

Nowym, odrębnym zagadnieniem o dużym znaczeniu gospodarczym, jest zastosowanie cementu w budownictwie zimowym.



Rys. 21
Zakończenie budowy ścian silosów w dniu 18. V. 53 o godz. 8

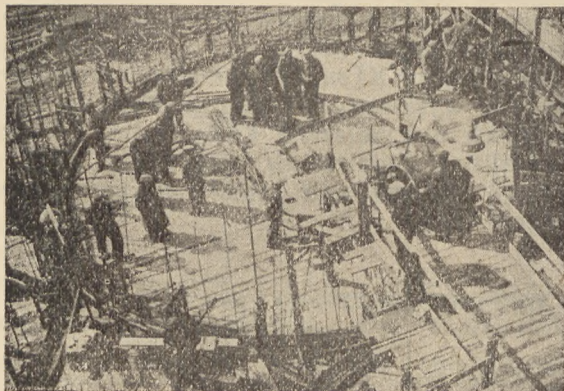
Wysokie ciepło wiązania otrzymanego przez nas cementu szybko sprawny, wynoszące około 106 cal/g, przy równoczesnym zachowaniu stałości objętości zaprawy, wykonanej z tego cementu, powinno powodować — przy założeniu adiabatyicznego podgrzewania się zaprawy własnym ciepłem hydratacji — podwyższenie temperatury w betonie do 65 °C.

W praktyce należy przyjąć, że tak wysoka temperatura nie będzie osiągnięta, gdyż beton podczas wiązania nie podgrzewa się w sposób adiabatyiczny ze względu na konwekcję ciepła. Niemniej jednak tak znaczna ilość ciepła wydzielana przez zaprawę cementową w przeciągu trzech dni szybkiego jej twardnienia daje nam poważne szanse stosowania cementu szybko sprawny w budownictwie zimowym.

Doświadczenia, zebrane przez Centralne Zarząd Budownictwa Przemysłowego przy zastosowaniu cementu szybko sprawny do budowy w okresie zimy, wskazują na realność pro-

wadzenia robót zimowych w oparciu o cement szybkostrawny.

Opracowana przez nas metoda produkcji cementu szybkostrawnego nie wymaga kosztownych surowców, gdyż opiera się na normalnie w produkcji stosowanych cementach portlandz-



Rys. 22

Podciąganie szalunków ślizgowych przy budowie silosów cementowych w Wierzbicy

kich oraz normalnie stosowanym do wypalania miała węglowym.

Otrzymany produkt posiada nie tylko wysokie wytrzymałości początkowe, ale — co jest nie mniej ważne — charakteryzuje go w całej wyprodukowanej masie stałość jego własności.

Analizując obliczone krzywe wytrzymałości zapraw cementowych po jednym dniu ich twardnienia — stwierdzić musimy, że normy wytrzymałości, uzyskane przy stosowaniu naszego cementu szybkostrawnego, nie osiągnęły jeszcze swej górnej granicy.

WNIOSKI

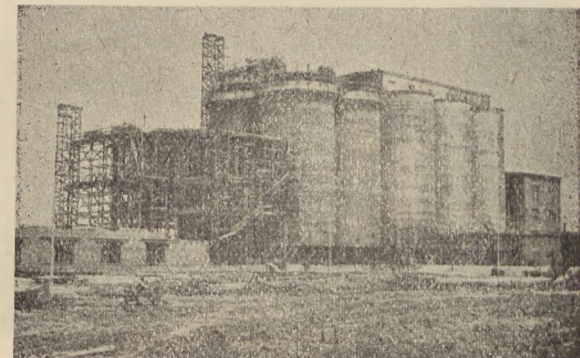
Reasumując wyniki przeprowadzonych przez nas badań nad wpływem zewnętrznej budowy kryształów alitu w cementach portlandzkich na szybkość twardnienia zapraw, możemy stwierdzić co następuje:

Ciepło wiązania i szybkość twardnienia zapraw, wykonanych z cementów o podobnym składzie chemicznym, zmieniają się z upływem czasu.

Zmiany te są zależne od charakterystycznych dla kryształów alitu głębokości hydratacji kryształów alitu i od jego habitus, który określamy wielkością kryształów i wzajemnym stosunkiem ich osi geometrycznych.

Na podstawie teoretycznych obliczeń, popartych wynikami doświadczalnymi, wnioskujemy, że ciepło wiązania i szybkość twardnienia zaprawy, wytworzonej z cementu o podobnym składzie chemicznym, są tym większe im większy jest stosunek osi geo-

metrycznych oraz im mniejsze są wymiary kryształów alitu. Wyniki przedstawionych wyżej badań i poczynionych na ich tle rozważań, nasuwają następujące dalsze wnioski:



Rys. 23

Dziesięć silosów w cementowni Wierzbica wykonanych ślizgowym systemem radzieckim przez C. Z. Bud. Przem. na cemencie szybkostrawnym

Celem, do którego dążymy w obecnym etapie naszych prac badawczych, jest uzyskanie wytrzymałości zaprawy po jednym dniu w granicach, które określa poniższy wzór:

$$W_s = W_n \cdot 3,33 \left[1 - \frac{(y-2h)^2}{y^3} \cdot (y-2hp) \right] =$$

$$= 60 \cdot 3,33 \left[1 - \frac{(10-2 \cdot 2,25)^2}{10^3} \cdot (10-2 \cdot 2,5 \cdot 2,25) \right]$$

$$\text{na zgniecenie} = 60 \cdot 3,4 = 200 \text{ kg/cm}^2$$

$$\text{na złamanie} = 15 \cdot 3,4 = 50 \text{ kg/cm}^2$$

metrycznych oraz im mniejsze są wymiary kryształów alitu.

Wyniki przedstawionych wyżej badań i poczynionych na ich tle rozważań, nasuwają następujące dalsze wnioski:

1. należy wykorzystać w pełni własności cementów szybkostrawnych o drobnokryształicznej strukturze ziarn alitu, aby obok już osiągniętych wysokich wytrzymałości początkowych, uzyskać teoretycznie uzasadnione wytrzymałości zaprawy po 28 dniach jej twardnienia, które powinny wynosić: na zgniecenie — 760 kg/cm², na złamanie — 120 kg/cm² (próby wykonane według PN plastycznych).

W tym celu Katedra Budowlanych Materiałów Wiążących Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie powinna prowadzić dalsze prace naukowo-badawcze nad zastosowaniem środków, pozwalających na zwiększenie przepuszczalności wody przez koloidalne produkty hydratacji uwodnionych krzemianów wapniowych.

Zastosowane środki nie mogą obniżać adhezji pomiędzy uwodnionymi składnika-

- mi mineralnymi cementu i stosowanym kruszywem w betonach i zaprawach cementowych; nie mogą one również wpływać ujemnie na stałość objętości zaprawy cementowej.
2. Celem dalszego podwyższenia wytrzymałości po jednym dniu, zapraw z cementu szybkosprawnego, do 200 kg/cm^2 — na zgniecenie i 50 kg/cm^2 — na złamanie, należy kontynuować prace badawcze nad metastabilną krystalizacją połączeń krzemianowo-wapniowych w stacji doświadczalnej w Groszowicach w i Katedrze Bud. Mat. Wiążących w A. G.-H., które pozwoliłyby na dalsze zmniejszenie wymiarów kryształów alitu poniżej 15μ i o wzajemnym stosunku osi geometrycznych w kryształach równym 2.
 3. Zastosowanie poznanych przez nas praw rządzących zewnętrzną budową kryształów, otrzymanych w metastabilnych układach krystalizacyjnych — w innych dziedzinach procesów technologicznych.
 4. Przez szybkie zrealizowanie Uchwały Prezydium Rządu ze stycznia 1953 r., należy

znacznie powiększyć produkcję cementu szybkosprawnego.

5. Należy wykorzystać własności cementu szybkosprawnego w budownictwie zimowym i budowlach, wykonanych systemem kombajnowym, z ograniczeniem urządzeń grzewczych.
6. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń naukowych, omówionych w niniejszej pracy, należy zrewidować dotychczasowe Normy Polskie, które powinny przewidywać:
 - a) ocenę jakościową wyższego gatunku cementu marki „350“ na obliczeniu powierzchni ziarn cementu,
 - b) dla cementów najwyższych gatunków, począwszy od marki „400“, jak i dla cementów szybkosprawnych, dodatkowy obowiązek oceny zewnętrznej budowy kryształów alitu, występujących w ziarnach zmielonego cementu, przez określenie wymiarów liniowych i wzajemnego stosunku osi geometrycznych kryształów alitu.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ

Применяя метод метастабильной кристаллизации соединений силикатов кальция, встречающихся в порландском клинкере, автору статьи удалось получить порланд-цемент, в котором крупность кристаллов алита равняется в среднем 15 микронам, а соотношение их геометрических осей = 1,5.

Цемент имеющий так мелкую структуру кристаллов алита, подвергается быстрее гидратации, сохраняя при этом важную характерную черту цемента т. е. постоянство объема изготовленных из него растворов, обладает высшим пределом прочности и высшей температурой схватывания цемента чем порланд-цемент, о более крупных формах кристаллического алита при среднем размере = 40 микронов. Теплота схватывания и скорость отвердения растворов из цемента похожего химического состава зависит от habitus кристаллов алита находящихся в цементе, определенных размерами и соотношением их геометрических осей. Согласно с исчислениями автора, произведенными на изменяющейся с течением времени глубине гидратации кристаллов алита, возможно заключить, что скорость затвердевания цементного раствора и выделение тепла гидратации тем больше, чем больше соотношение геометрических осей в кристаллах, и чем меньше размеры алита, находящегося в цементе.

Теоретические исчисления прочности цементных растворов по 1, 2 и 3 днях затвердевания, согласны с результатами, полученными в лаборатории. В по-

зднейшим этапе затвердевания, по 7 и 28 днях выступают большие отклонения, являющиеся причиной ускоренного произведения пропускающих воду коллоидальных наслоений на кристаллах алита, будущих продуктами гидратации алита, главного компонента цемента. Согласно с исчислениями автор заключает, что можно получить не только высокую начальную прочность строительного раствора с мелкой кристаллической структурой алита, но что существуют теоретические основания получения прочности предела свыше 750 кг/cm^2 — на сжатие и 120 кг/cm^2 — на поломку, после 28 дней (сведения согласны — P.N. Испытания балочек из пластических строительных растворов $4 \times 4 \times 16$ см. соотношение цемента и песка в строительном растворе 1:1:2).

Применение цемента мелко-кристаллической структуры дало уже ряд положительных результатов в скоростном и зимном промышленном строительстве, без необходимости применения активаторов при одновременной ограниченности подогревания строительных бетонных растворов. Экономичность примененного метода бесспорна, прежде всего вследствие применения в производстве цемента имеющего в своей структуре мелкокристаллической — алит, употребляется местное сырье нпр. мергеле, глина, сланцы, а как топливо низкосортная угольная мелочь, так как при производстве порланд-цемента.

RÉSUMÉ

Par une cristallisation métastable des silicates de calcium, contenus dans le clinker portland, l'auteur a obtenu un ciment, ayant les cristaux d'alite d'une grosseur moyenne de 15 microns et le rapport réciproque des ses axes géométriques de 1,5.

Les ciments d'une si fine structure d'alite hydratent plus vite et gardent l'importante qualité de tous les ciments: la stabilité de volume. En comparaison avec des ciments portlands, contenant plus épais alite de 40 microns, ils ont une meilleure résistance initiale et une plus haute température de la prise. La chaleur de la prise et sa vitesse dépendent des cristaux d'alite, contenus dans le ciment: de leur forme et du rapport réciproque de leurs axes. En examinant la profondeur d'hydratation des cristaux d'alite l'auteur prouve, que le procès de durcissement et la chaleur d'hydratation

sont autant plus grands que le rapport réciproque des axes de cristaux d'alite et de leur finesse.

Les résistances des mortiers de ciments pour les durées de durcissement de 1,2 et 3 jours, calculées par l'auteur, se sont montrées d'accord avec les résultats des essais de laboratoire. Pour les plus grandes, durées de 7 et 28 jours, on a observé de grands écarts dus à la formation des couches colloïdes des produits d'hydratation imperméables pour l'eau autour des grains d'alite.

En s'appuyant sur ces calculs l'auteur conclue, qu'on peut non seulement obtenir de grandes résistances initiales des mortiers au alite bien fin, mais aussi, après 28 jours, une résistance à la compression plus de 750 kg/cm^2 et une résistance à la flexion de 120 kg/cm^2 (d'après les normes polonaises PN, essais de mortiers

plastiques sur les prismes 4×4×16 cm, rapport ciment — sable 1 : 1 : 2).

L'utilisation des ciments d'une si fine structure d'alite a donné déjà de bons résultats dans les constructions industrielles à l'exécution rapide et menés en hiver. On pouvait alors éviter les activateurs et réduire le chauf-

fage des mortiers. En outre, la méthode permet à une incontestable économie d'usage pour la production des matériaux de constructions du pays: la marne, l'argile et l'ardoise et, comme le combustible, le poussier de charbon de la valeur basse.

LITERATURA:

L.p.	tytuł	autor	L.p.	tytuł	autor
1.	Technologja Wjazuuszczich Wieszczestw, 1947 r. str. 217 Zement-Chemie, 1951 r. tom II H. Kühl str. 556	Jung	14.	Compt. rend. 198, 185, 949 i 1869 rok 1934, Soc. franc. Mineral. Bull 51.7 i 159 rok 1928	L. Royer
2.	Die Chemie des Zements und Betons str. 175	Lea i Desch	15.	„Przegląd Chemiczny“ nr 9—10, 1935 r. Studia nad krystalizacją	W. Stanisiz
3.	Stroitielnaja Promyslennost', 1951 r. nr 1 Technologia przygotowania szybko twardniejących betonów „Stroitielnaja Promyslennost'“, Budilow 1951 r. nr 8 Zwiększenie wytrzymałości zapraw cementowych drogą mokrego domielania cementu	Budman i Szejkin	16.	Przesycenie i tworzenie się kryształów w roztworach zaszcze-pionych (tekst przełożony z angielskiego) Ind. Eng. chemistry 26, 1201, rok 1934	H. H. Ting Mc. Cabe
4.	Zement-Chemie, 1951 r. tom II. H. Kühl str. 68	H. Kühl	17.	Chimja Wjazuuszczich Wieszczestw, rok 1951	W. F. Żurawlew
5.	Osnowy Technologii Wjazuuszczich Wieszczestw, rok 1951, str. 340	Jung	18.	Chemische Ingenieur Technik. Kern oder Keimbildung u. Kristallisationsverzögerung	Ernst Berl W. M. Fischer
6.	Der Portland Zement auf Grund chemischer und petrografischer Forschung, str. 105	Schmidt	19.	Amer. Soc. Test. Mater. 29. II. 1929, 554, 30. II. 1930, 572	Lea i Desch Hubell
7.	The Chemistry of Portland Cement rok 1947, str. 109	Bogue	20.	Tonindustrie Zeitung 36, 532, 558, 1932 r.	A. Eiger
8.	Die Chemie des Zements und Betons, str. 96, 1937 r.	Lea i Desch	21.	Zement 17, 1002, 1038, 1070, 1928 r. 20, 1000 rok 1931	Werner Giertz-Hedstrom
9.	Portland Cement Technology, rok 1947, str. 185	Witt	22.	Die Chemie des Zements und Betons str. 197, Davis J. Amer. Concrets	Lea i Desch
10.	Zement Chemie, rok 1951, tom II. H. Kühl str. 199	H. Kühl	23.	Inwestycje rok I. nr 4/8 1951 r. „Odbudowanie hali prefabrykowanej metodą szybkościową“	Zalewski
11.	„Przemysł Chemiczny“ nr 10, 1937 rok. Opanowanie zewnętrznej formy kryształów podczas krystalizacji	J. Grzymek	24.	Inwestycje, rok I, Nr 4/8 1951 r. „Zagadnienie tempa w budownictwie“	Cz. Babiński
12.	Zeitschrift Elektrochemie, 15.681 1909 r.	Marc	25.	„Cement — Wapno — Gips“ rok 1952, 10. 216, Skrócenie cyklu produkcji podkładów strunobetonowych	R. Malinowski
13.	Neuere Untersuchungen zum Wachstum u. Auflösung von Kristallen, Z. anorg. Chemie 39	K. Spangenberg	26.	Nowa hipoteza twardnienia cementu. „Cement“ Leningrad t. 18 nr 2 1952 r. str. 3	Kind T. C. Powers and T. L. Brownyard
			27.	Journal Amer. Concr. Inst. 18, 181, ff 1946	

Rząd Polski Ludowej zapewnia rozwój fachowych bibliotek zakładowych

Zwracamy uwagę na doniosłą Uchwałę Prezydium Rządu dotyczącą zakładowych bibliotek fachowych. Mianowicie, w Monitorze Polskim nr A-94 z dnia 16 października 1953 r. ogłoszona została pod poz. 1306 Uchwała Prezydium Rządu nr 697 z dnia 24 września 1953 r. w sprawie rozwoju sieci fachowych bibliotek zakładowych.

Uchwała ta reguluje stan organizacyjny, osobowy, lokalowy oraz — co jest bardzo ważne — finansowy bibliotek zakładowych. Na uwagę zasługuje w szczególności nałożenie na kierownictwo zakładów pracy obowiązku bezpośredniej opieki nad biblioteką zakładową. Obowiązek ten dotyczy wszelkich przejawów pracy biblioteki, zarówno w zakresie gromadzenia, konserwacji i udostępniania zbiorów biblioteki, jak propagowania i pobudzania czytelnictwa technicznego.

Postęp techniczny uzależniony jest w dużym stopniu od umiejętności korzystania z piśmiennictwa technicznego. Jednak dotychczas w wielu zakładach pracy nie doceniano ani znaczenia posiadania własnej biblioteki zakładowej, ani konieczności zachęcania wszystkich

pracowników — od robotnika do inżyniera — do posilkowania się literaturą techniczną. Sam fakt podjęcia przez Prezydium Rządu wspomnianej na początku uchwały stawia zagadnienie bibliotek fabrycznych i czytelnictwa technicznego w rzędzie spraw o doniosłości państwowej. Daje do ręki skuteczną broń o właściwe zaopatrzenie bibliotek fabrycznych w książki i czasopisma, o spopularyzowanie masowego czytelnictwa książki technicznej.

Wzywamy wszystkich naszych czytelników, aby w oparciu o Uchwałę Prezydium Rządu zainteresowali się jeszcze bardziej intensywnie biblioteką fachową w swoim zakładzie pracy. Właściwe wykorzystanie zawartych w Uchwale postanowień pozwala na uruchomienie odpowiednich środków finansowych na rok 1954, w celu zakupu książek, prenumeraty czasopism, konserwacji zbiorów bibliotecznych, umożliwiają uzyskanie odpowiedniego lokalu, wykwalifikowanych pracowników bibliotecznych, powołanie komisji bibliotecznych, rozwinięcie szerokiej akcji krzewienia czytelnictwa technicznego.

Mgr inż. Irena Ahrends

Sosnowiec

Produkcja bezklinkrowych materiałów wiążących i ich zastosowanie

Część I

CEMENT ANHYDRYTOWY

Cement anhydrytowy jest to materiał wiążący powietrzny otrzymywany przez zmielenie anhydrytu naturalnego lub palonego z domieszką katalizatorów. Materiał ten od lat znany i produkowany w Związku Radzieckim, a ostatnio znajdujący rozpowszechnienie i w innych krajach, posiada wiele zalet i cech, które usprawiedliwiają coraz szersze zainteresowanie się nim badacze i technologów przemysłu cementowego i gipsowego.

MATERIAŁY WYJŚCIOWE

Jako podstawowy materiał do produkcji cementu anhydrytowego służy anhydryt naturalny lub anhydryt sztuczny otrzymywany przez palenie gipsu.

Anhydryt naturalny jest to siarczan wapnia CaSO_4 tworzący skałę osadową chemiczną, towarzyszącą często pokładowi soli kuchennej. Obok złóż anhydrytu występuje również gips, stanowiący produkt wietrzenia anhydrytu i powstający przez uwodnienie CaSO_4 do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Anhydryt otrzymać można również przez wypalenie gipsu dwuwodnego w temperaturze $600 \div 700^\circ\text{C}$.

Anhydryt naturalny, używany do produkcji cementu anhydrytowego, nie powinien zawierać zanieczyszczeń. Dopuszczalna zawartość gipsu w anhydrycie może wynosić najwyżej 5%. (Wymagania normy DIN-4208). Wyższa zawartość gipsu wpływa na obniżenie wytrzymałości cementu anhydrytowego.

Anhydryt sztuczny otrzymuje się przez wypalenie w temperaturze $600 \div 700^\circ\text{C}$ gipsu surowego. Do wypału użyć można również zużyte formy gipsowe z fabryk ceramicznych lub tak zwany anhydryto-gips, wydobywany często w kopalniach anhydrytu.

Anhydryt, zarówno naturalny jak i palony, zmielony na proszek i zarobiony wodą wiąże bardzo wolno lub w ogóle nie wiąże i nie twardnieje. Daje się jednak aktywować, to znaczy pod wpływem niektórych dodatków wykazuje własności wiążące.

Dodatki takie, działające jako katalizatory podzielić można na trzy grupy:

1. Związki zasadowe dające w roztworze wodnym jony OH' . Do takich związków zaliczamy wapno palone i hydratyzowane, palony magnezyt oraz tego rodzaju materiały, które podobnie jak cement portlandzki lub żużel wielkopiecowy — wydzielają przy hydratacji wodorotlenek wapnia.
2. Siarczany alkaliów, wapieniowców i metali ciężkich, które po rozpuszczeniu w wodzie dają roztwory obojętne lub słabo kwaśne, na przykład siarczan potasowy, sodowy, glinowy, miedziowy i inne.
3. Elektrolity odszczepiające w roztworze wodnym jony H' na przykład szereg kwaśnych siarczanów, fosforatów i inne. Stosuje się również mieszaniny aktywatorów powyższych grup.

Ostatnio literatura zagraniczna (Wilhelm Pickel, „Versuche mit Anhydrit“, Stuttgart) podaje, że dobre wyniki otrzymuje się przy stosowaniu jako aktywatora nie elektrolitów, ale koloidów, na przykład żeli świeżo wytrąconych wodorotlenków niektórych metali. Zaletą tych aktywatorów ma być fakt, że nie wymagają one, jak dotychczasowe, używania do produkcji anhydrytu o dużej czystości i jednorodności, zwłaszcza jeżeli chodzi o zanieczyszczenia gipsem i dają dobre rezultaty nawet przy grubszym przemiale produkowanego cementu.

Ilość dodawanego aktywatora zależy od rodzaju anhydrytu oraz rodzaju materiału użytego do aktywowania i musi być każdorazowo określona na podstawie badań. Na ogół można przyjąć, że siarczany dodaje się do anhydrytu w ilości nie przekraczającej 1%, związki

4. 2. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Lądowej.

zasadowe — do 5% a w przypadku stosowania żużla wielkopiecowego — dodatek przekracza nawet 15%.

Aktywatory alkaliczne dodaje się do anhydrytu w czasie przemiału cementu anhydrytowego, a aktywatory siarczanowe dozuje się do wody zarobowej, dodawanej przy sporządzaniu zaprawy ze zmielonego poprzednio anhydrytu.

REAKCJE ZACHODZĄCE W CZASIE WIĄZANIA I TWARDNIENIA CEMENTU ANHYDRYTOWEGO

Główną reakcją przebiegającą w czasie wiązania cementu anhydrytowego jest uwodnienie bezwodnego siarczanu wapniowego CaSO_4 do siarczanu wapniowego dwuwodnego — gipsu.

Jeżeli rozpatrujemy układ dwuskładnikowy CaSO_4 — H_2O widzimy, że modyfikacją trwałą w tym układzie jest siarczan dwuwodny. Wobec tego mechanikę wiązania cementu anhydrytowego przedstawić możemy w ten sposób, że po zarobieniu cementu anhydrytowego wodą, do roztworu przechodzi siarczan wapnia, który po przesycaeniu roztworu wypada jako dwuwodny siarczan wapnia.

Reakcja ta w przypadku anhydrytu nieaktywowanego przebiega bardzo powoli, natomiast w obecności aktywatorów znacznie szybciej.

Anhydryt aktywowany siarczanami obserwowany w czasie wiązania pod mikroskopem wykazuje tworzenie się kryształów gipsu w kształcie igiełek, które przeplatają się pomiędzy sobą. Tym tłumaczy się elastyczność zaczynu i zapraw cementu anhydrytowego.

Przejście anhydrytu na gips w czasie wiązania nie zachodzi w całej masie. Badania mikroskopowe wykazują, że stwardniały zaczyn z cementu anhydrytowego zawiera kryształy anhydrytu przerośnięte i powiązane kryształkami gipsu.

W literaturze spotyka się wzmianki, że w kształtkach próbnych zaprawy z cementu anhydrytowego, przechowywanych przeszło dwa lata w wodzie, znaleziono jeszcze około 20% nieprzereagowanego anhydrytu.

Przy aktywowaniu anhydrytu związkami alkalicznymi powstają przy wiązaniu tylko małe ilości kryształów w kształcie igieł, lub powstają one w wielkości nieuchwytnych pod mikroskopem.

Cała masa swym wyglądem wskazuje na to, że przy wiązaniu i twardnieniu cementu anhydrytowego z aktywatorem alkalicznym zachodzą raczej procesy koloidalne. Zjawisko to zaobserwowano szczególnie w przypadku, gdy jako aktywatora używa się cementu portlandzkiego.

Procesy wiązania i twardnienia cementu anhydrytowego nie są jeszcze w pełni zbadane, prace nad tym zagadnieniem są w toku.

WYNIKI PRÓB AKTYWOWANIA ANHYDRYTU NA SKALĘ LABORATORYJNĄ

W oparciu o dane z literatury radzieckiej przeprowadzono w ostatnich dwóch latach w Instytucie Technologii Krzemianów szereg prób, na skalę laboratoryjną aktywowania anhydrytu naturalnego i sztucznego. Otrzymanego przez wypalenie gipsu surowego w temperaturze $600 \div 700^\circ\text{C}$. Wyniki tych badań były ogłoszone w Biuletynie Instytutu w czasopiśmie „Cement—Wapno—Gips“ w kwietniu 1953 r.

Wobec tego przebieg badań zostanie poniżej opisany w skróceniu.

Do prób użyto anhydryt naturalny z kopalni w Nowym Łądzie o zawartości 83,7% CaSO_4 i 10,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz anhydryt sztuczny palony o zawartości 89,8% CaSO_4 i 5,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Jako aktywatory stosowano żużel wielkopiecowy granulowany, dolomit kaustyczny, wapno hydratyzowane i kwaśny siarczan sodowy.

Przez zmielenie w młynku laboratoryjnym anhydrytu z dodatkiem aktywatora sporządzono mieszanki,

Tablica I

Wyniki badania mieszanek anhydrytu naturalnego aktywowanego żuzłem i dolomitem

Skład mieszanki	Wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302					
	na zginanie			na ściskanie		
	3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
97 ⁰ / ₀ anhydrytu 3 ⁰ / ₀ żuzła	—	3,51	3,47	12,8	16,7	19,8
95 ⁰ / ₀ anhydrytu 5 ⁰ / ₀ żuzła	3,90	4,68	4,45	15,6	19,0	18,8
92 ⁰ / ₀ anhydrytu 8 ⁰ / ₀ żuzła	2,53	4,10	3,47	15,6	17,7	19,3
88 ⁰ / ₀ anhydrytu 12 ⁰ / ₀ żuzła	4,45	5,03	8,63	20,2	26,2	34,3
85 ⁰ / ₀ anhydrytu 15 ⁰ / ₀ żuzła	7,53	9,59	14,80	29,4	42,1	51,3
80 ⁰ / ₀ anhydrytu 20 ⁰ / ₀ żuzła	6,32	12,9	17,90	28,1	49,4	60,1
75 ⁰ / ₀ anhydrytu 25 ⁰ / ₀ żuzła	6,01	8,3	13,10	26,1	35,1	37,8
70 ⁰ / ₀ anhydrytu 30 ⁰ / ₀ żuzła	5,97	7,42	12,10	26,4	34,6	42,1
97 ⁰ / ₀ anhydrytu 3 ⁰ / ₀ dolomitu	2,10	8,50	7,02	16,4	30,3	23,2
95 ⁰ / ₀ anhydrytu 5 ⁰ / ₀ dolomitu	7,34	16,40	25,60	31,5	53,9	94,6
92 ⁰ / ₀ anhydrytu 8 ⁰ / ₀ dolomitu	5,27	9,05	8,48	17,6	30,4	31,5

które poddawano badaniom. Dla każdej próbki otrzymanego cementu anhydrytowego oznaczono cechy fizyczne i wytrzymałościowe. W pierwszym stadium badań próby wytrzymałościowe wykonywano według normy polskiej PN/B-04302, później według norm radzieckich GOST 310-41.

Kształtki próbne z zaprawy sporządzano w sposób podany w wyżej wymienionych normach dla cementów portlandzkich. Różnica w sposobie badania cementu anhydrytowego polegała jedynie na tym, że po wyjęciu kształtek z formy przechowywano je na powietrzu, a nie w wodzie — jak się to czyni — przy badaniu materiałów wiążących hydraulicznych.

Otrzymane wyniki badań wytrzymałości zestawione są w tablicach I, II, III i IV.

Badania wykonało Centralne Laboratorium Przemysłu Cementowego w Sosnowcu w ramach współpracy z Instytutem Technologii Krzemianów.

Wyniki badań wykazują, że zarówno anhydryt naturalny pochodzący z kopalni w Nowym Łądzie jak i anhydryt sztuczny palony dają dobre rezultaty przy aktywowaniu różnymi aktywatorami i że mogą one służyć jako surowiec do produkcji cementu anhydrytowego.

Przy ocenie wyników brano pod uwagę wymagania w stosunku do cementu anhydrytowego dotyczące wytrzymałości, zawarte w normie radzieckiej GOST 2767-44 i normie niemieckiej DIN 4208.

Norma radziecka w określeniu cementu anhydrytowego podaje, że jako surowca do tego cementu można używać zarówno anhydrytu naturalnego jak i palonego. Dzieli ona cement anhydrytowy na 4 marki: „50“, „100“, „150“ i „200“, w zależności od 28-dniowych wytrzymałości na ściskanie sześcianów ubijanych z zaprawy z piaskiem normalnym, o półsuchej konsystencji.

W tablicy V podane są wymagania wytrzymałości po siedmiu dniach dla cementu anhydrytowego wyżej wymienionych marek.

Norma niemiecka DIN 4208 dla materiału wiążącego z anhydrytu (Anhydritbinder) wyprodukowanego z aktywowanego anhydrytu naturalnego przewiduje nastę-

Tablica II

Wyniki badania anhydrytu naturalnego aktywowanego kwaśnym siarczanem sodowym, cementem portlandzkim i wapnem hydratyzowanym

Skład mieszanki	Badanie wytrzymałości wg GOST-310/41						
	0/ ₀ H ₂ O w za- prawie	na rozrywanie kg/cm ²			na ściskanie kg/cm ²		
		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
anhydryt z dodatkiem 0,5 ⁰ / ₀ NaHSO ₄	8,0	2,0	2,4	1,5	11,0	25,7	31,3
anhydryt z dodatkiem 0,75 ⁰ / ₀ NaHSO ₄	8,0	1,3	2,1	2,0	8,9	15,0	29,9
anhydryt z dodatkiem 1 ⁰ / ₀ NaHSO ₄	8,0	1,6	2,5	2,3	7,6	20,2	32,5
97 ⁰ / ₀ anhydrytu 3 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,4	3,1	3,6	3,4	27,0	43,8	50,3
95 ⁰ / ₀ anhydrytu 5 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,5	3,3	4,7	4,1	32,4	56,7	60,5
92 ⁰ / ₀ anhydrytu 8 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,8	4,6	4,1	4,5	24,9	43,2	61,5
90 ⁰ / ₀ anhydrytu 10 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,6	3,5	4,2	4,6	30,1	44,1	71,0
88 ⁰ / ₀ anhydrytu 12 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,9	2,9	3,4	3,8	22,0	46,8	72,5
85 ⁰ / ₀ anhydrytu 15 ⁰ / ₀ cementu portlandzkiego „350“	6,9	5,4	4,2	4,3	54,0	65,6	89,0
97 ⁰ / ₀ anhydrytu 3 ⁰ / ₀ wapna hydratyzowanego	7,2	3,1	2,9	3,3	14,2	31,5	40,0
95 ⁰ / ₀ anhydrytu 5 ⁰ / ₀ wapna hydratyzowanego	7,2	3,2	2,6	3,7	11,7	25,4	41,0

pujące wytrzymałości dla zaprawy plastycznej 1:1:2 z piaskiem normalnym:

Wytrzymałość:	po 7 dniach	po 28 dniach
na zginanie	4 kg/cm ²	10 kg/cm ²
na ściskanie	10 kg/cm ²	30 kg/cm ²

PRÓBY NA SKALĘ PÓLTECHNICZNA

Na podstawie wyników badań laboratoryjnych można było opracować wytyczne do prób półtechnicznych, wybierając odpowiedni skład mieszanki. Postanowiono przeprowadzić próby z anhydrytem naturalnym i sztucznym. Przy doborze aktywatora brano pod uwagę, oprócz wyników prób laboratoryjnych wykazujących jego „aktywność“, również możliwość otrzymania

Tablica III

Wyniki badania wytrzymałości anhydrytu sztucznego aktywowanego żużlem wielkopieczowym

Skład mieszanki	Wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302					
	na zginanie			na ściskanie		
	3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
90% anhydrytu 10% żużła	11,3	37,3	24,0	57,2	150,3	110,8
85% anhydrytu 15% żużła	14,0	29,8	30,4	73,9	94,3	118,1
80% anhydrytu 20% żużła	21,4	13,8	15,6	36,3	40,7	54,3
75% anhydrytu 25% żużła	18,7	12,5	9,5	27,9	33,6	31,5
70% anhydrytu 30% żużła	17,7	12,9	13,3	28,3	36,6	46,3

go w ilości zapewniającej w przyszłości produkcję na skalę przemysłową oraz jego cenę.

Tablica V

Wymagania wytrzymałości normy GOST 2767-44 dla cementu anhydrytowego

Marka cementu	Wytrzymałość po 7 dniach w kg/cm ²	
	na rozerwanie	na ściskanie
„50“	6	25
„100“	12	70
„150“	15	90
„200“	20	110

Wybór padł w pierwszej kolejności na granulowany żużel wielkopieczowy.

Próby półtechniczne są obecnie w toku. Przeprowadza się je w gipsowni przy cementowni „Bolko“ w Opolu. Do prób zamówiono w kopalni anhydrytu w Nowym Łądzie anhydryt o zawartości gipsu nie przekraczającej 5%.

Otrzymany anhydryt zawierał wodę krystalizacyjną w ilości przekraczającej 10%. Przybliżony skład mineralogiczny wyliczony na podstawie wyników analizy chemicznej wykazywał:

CaSO ₄	— 34,4%
CaSO ₄ · 2H ₂ O	— 51,8%
CaCO ₃	— 3,5%

Jak wynika z powyższych danych, był to anhydryt silnie zanieczyszczony gipsem, tak zwany anhydryto-gips, występujący w znacznej ilości w kamieniołomie w Nowym Łądzie. Jest to materiał odpadowy, przy wydobywaniu anhydrytu do produkcji kwasu siarkowego.

Tablica IV

Wyniki badania wytrzymałości anhydrytu sztucznego aktywowanego dolomitem kaustycznym, NaHSO₄ i wapnem hydratyzowanym

Skład mieszanki	Wytrzymałości w kg/cm ² (wg GOST 310-41)						
	% H ₂ O w zaprawie	na rozerwanie			na ściskanie		
		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
97% anhydrytu 3% dolomitu	9,6	3,4	6,7	6,8	31,8	50,8	95,6
95% anhydrytu 5% dolomitu	10,0	3,3	6,3	6,0	31,5	63,2	115,4
92% anhydrytu 8% dolomitu	10,0	3,4	3,8	5,8	22,5	20,5	62,1
Dodatek 0,5% NaHSO ₄	10,1	13,5	12,5	10,8	118	146	246
Dodatek 0,75% NaHSO ₄	10,1	14,5	15,3	15,8	85,5	134	194
Dodatek 1,0% NaHSO ₄	10,1	17,0	19,5	19,7	108	109	181
97% anhydrytu 3% wapna hydratyzowanego	10,8	21,7	25,6	24,6	152	200	233
95% anhydrytu 5% wapna hydratyzowanego	11,8	18,3	19,3	22,0	131	90	192
92% anhydrytu 8% wapna hydratyzowanego	11,0	17,6	19,5	21,5	90	130	115
90% anhydrytu 10% wapna hydratyzowanego	11,8	16,7	19,5	18,0	112	161	142
88% anhydrytu 12% wapna hydratyzowanego	11,8	19,0	18,5	17,4	128	148	145
85% anhydrytu 15% wapna hydratyzowanego	11,8	17,9	19,0	22,5	101	153	162

Do produkcji cementu anhydrytowego nie nadaje się anhydryto-gips bez uprzedniego wypalenia, co potwierdziły próby wstępne z tym materiałem. Anhydryto-gips przemielony z dodatkiem około 15% granulowanego żużla wielkopieczowego nie wykazywał własności wiążących. Postanowiono anhydryto-gips wyprażyć i otrzymany w ten sposób anhydryt aktywizować żużlem.

W dniach 29—31 lipca 1953 r. przeprowadzono prężenie w suszarni obrotowej w gipsowni przy temperaturze gazów przy wlocie do suszarni około 700°. Była to najwyższa temperatura osiągalna bez szkody dla wykładziny paleniska w suszarni. Materiał po rozdrobnieniu w łamaczu przepuszczano trzykrotnie przez suszarnię, a następnie z dodatkiem 15% żużla przez młynek, dla wstępnego rozdrobnienia do wielkości ziaren około 1÷3 mm. Po ponownym przepuszczeniu tak rozdrobnionego materiału przez suszarnię, przemielono powtórnie w młynie, do stopnia zmielenia dającym około 18% pozostałości na sicie 0,08 mm.

Kilkakrotne przepuszczanie materiału przez suszarnię miało na celu możliwie całkowite usunięcie wody krystalizacyjnej z gipsu i zamienienie go w anhydryt.

Ogólna ilość otrzymanego przy próbie materiału wynosiła około 1,5 t. W czasie przejęcia pobierano próbki cementu, z których utworzono trzy próbki średnie dla przeprowadzenia badań laboratoryjnych.

Wyniki badań podane są w tablicy VI.

Zawartość wody w badanych próbkach wynosiła około 3%, co wskazywałoby, że nie cały gips zawarty w materiale wyjściowym został zamieniony na anhydryt. Część gipsu pozostała niezamieniona lub uległa odwodnieniu do gipsu półwodnego.

Z przytoczonych danych wynika, że otrzymany cement anhydrytowy z prażonego anhydryto-gipsu aktywowanego żużlem, wykazuje nawet przy stosunkowo grubym przemieleńcu dobre wytrzymałości. Czas wiązania jest jednak krótszy niż wymagają normy radzieckie (najmniej 30 minut) i niemieckie (najmniej 1 godzina), co zostało spowodowane obecnością gipsu półwodnego w cemencie; na skutek niecałkowitego odwodnienia gipsu dwuwodnego zawartego w anhydryto-gipsie.

Dalsze próby półtechniczne, zmierzające do ustalenia parametrów dla opracowania technologii cementu anhydrytowego, dokonywane są w ITK i w Centralnym Laboratorium.

W najbliższych tygodniach przeprowadzona zostanie próba aktywowania, żużlem wielkopieczowym i cementem portlandzkim anhydrytu, otrzymanego przez wypalenie do 600÷700°C odpadkowych form gipsowych w jednej z fabryk fajansu.

Poza tym zamówiono powtórnie anhydryt naturalny w Nowym Łądzie i uzgodniono z kierownictwem

PRODUKCJA CEMENTU ANHYDRYTOWEGO

Sposób produkcji cementu anhydrytowego zależy od rodzaju materiału wyjściowego. W przypadku użycia jako surowca anhydrytu naturalnego, produkcja ogranicza się do przełamania anhydrytu w łamaczu i do przemielenia go z aktywatorem w młynie. W okresie zimowym lub jesiennym może zająć konieczność przesuszenia anhydrytu przed podaniem go do młyna, celem uniknięcia zamielania się młyna.

Przebieg produkcji cementu anhydrytowego z gipsu lub anhydryto-gipsu jest bardziej skomplikowany. Materiał wyjściowy — gips lub anhydryto-gips musi być poprzednio wypalony na anhydryt w odpowiednim piecu, a potem dopiero przemielony z dodatkiem aktywatora.

Jeśli chodzi o porównanie kosztów produkcji, niewątpliwie produkcja na podstawie anhydrytu naturalnego okaże się tańsza niż na podstawie palonego gipsu, przy której dochodzą dodatkowe koszty wypalania. Oczywiście koszty inwestycyjne będą również znacznie niższe dla anhydrytu naturalnego.

Na korzyść produkcji na podstawie palonego gipsu przemawia lepsza jakość otrzymanego cementu anhydrytowego jak również i to, że do wypału użyć można zużyte formy gipsowe z fabryk ceramicznych oraz anhydryto-gips z kopalni anhydrytu, czyli, że z surowca odpadkowego otrzymać można materiał wiążący o znacznej wytrzymałości.

Na ogół produkcja cementu anhydrytowego jest znacznie tańsza niż innych materiałów wiążących z powodu prostego, nieskomplikowanego procesu produkcji, nie wymagającego dużej ilości paliwa i nie pociągającego za sobą większych strat surowca.

Wybór rodzaju produkcji na skalę przemysłową zależeć będzie od wyników prób półtechnicznych, możliwości otrzymania surowców i od szczegółowej kalkulacji opartej na wyliczonych wskaźnikach ekonomiczno-technicznych dla obydwu metod produkcji.

ZASTOSOWANIE

Prób zastosowania cementu anhydrytowego dotychczas u nas nie przeprowadzano. Z literatury radzieckiej i niemieckiej wynika, że może on mieć szerokie zastosowanie w budownictwie, zwłaszcza do zapraw i wypraw tak wewnętrznych jak i zewnętrznych. W wielu wypadkach może on być użyty zamiast cementu portlandzkiego, co daje możliwość obniżenia kosztów budowy i zaoszczędzenia cementu portlandzkiego.

Jak podają źródła niemieckie cement anhydrytowy zastosowano tam z powodzeniem do zaprawy murarskiej do łączenia cegieł. Stosowano go również przy

Tablica VI

Wyniki badania próbek cementu anhydrytowego, pochodzącego z prób na skalę półtechniczną

Próbka	Cechy fizyczne wg PN/B-04300						Wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302*)					
	Warunki wiązania			Zmiana objętości	Stopień zmielenia		na zginanie			na ściskanie		
	P ₂ O	pocz.	kon.	placki gotow.	Pozostałość na sicie w %		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
C ₁	—	0 ¹³	0 ¹⁹	norm.	0,4	5,4	18,5	19,1	39,2	45,2	45,1	95,3
C ₂	—	0 ¹⁸	0 ²¹	norm.	0,8	12,2	16,4	18,1	31,6	38,5	42,9	87,0
C ₃	—	0 ¹⁴	0 ²⁵	norm.	0,8	15,6	15,2	16,0	28,7	39,3	39,8	81,9

*) Kształtki próbne przechowywane po wyjęciu z form na powietrzu.

kamieniołomu, że ilość gipsu w tym anhydrycie nie przekroczy 5%. W czasie następnych prób użyte będą również, poza żużlem, inne aktywatory, między innymi siarczanowe, a zwłaszcza kwaśny siarczan sodowy, NaHSO₄, tani i stosunkowo łatwy do nabycia, który przy aktywowaniu anhydrytu sztucznego dał na skalę laboratoryjną dobre wyniki.

Na podstawie obserwacji przebiegu prób półtechnicznych i wyników badań otrzymanych produktów opracowane zostaną założenia do realizacji produkcji cementu anhydrytowego w skali przemysłowej.

budowie kominów, ze względu na jego małe przewodnictwo cieplne.

Dobre wyniki dało użycie cementu anhydrytowego do wszelkiego rodzaju wypraw zewnętrznych. Wyprawy te okazały się trwałe i wytrzymałe na mrozy.

Wyprawy wewnętrzne mają tę zaletę, że przy wiązaniu nie wywiązują wilgoci, tak jak wyprawy wapienne. Wynika to stąd, że cement anhydrytowy przy wiązaniu pobiera wodę w przeciwnieństwie do wapna, które wodę wydziela i powoduje zwilgotnienie nowo-zbudowanych pomieszczeń.

Przeprowadzono próby stosowania cementu anhydrytowego do sporządzania betonów, elementów prefabrykowanych ze zwykłego betonu i betonu lekkiego (gazobetonu), próby te dały dobre rezultaty, o ile betony nie były narażone na stałe działanie wilgoci.

Próby stosowania tego cementu do betonów zbrojonych wykazały korozję żelaza. Korozję tę można znacznie zmniejszyć przez stosowanie przy produkcji cementu anhydrytowego, siarczanu miedzi jako aktywnatora. Zbrojenie pokrywa się przy tym samoczynnie warstwą ochronną miedzi i niebezpieczeństwo korozji zmniejsza się.

Jak widać z tego krótkiego zestawienia, możliwości zastosowania cementu anhydrytowego są duże. Trzeba będzie jednak przeprowadzić szereg prób i doświadczeń, zanim materiał ten znajdzie powszechne zastosowanie. Przy próbach należy pamiętać, że jest to tworzywo powietrzne, nie hydrauliczne. Błędem więc byłoby uważać je za namiastkę cementu.

Jako materiał wiążący powietrzny ma cement anhydrytowy wiele zalet, przede wszystkim wysokie wytrzymałości, które przewyższają wymagania stawiane przez budownictwo tym materiałom.

Na podstawie wyżej przytoczonych wyników dotychczasowych nowych badań nad aktywowaniem anhydrytu naturalnego i sztucznego oraz na podstawie doświadczeń techniki zagranicznej, zwłaszcza radzieckiej, można stwierdzić, że podjęcie produkcji cementu anhydrytowego przez nasz przemysł materiałów wiążących będzie celowe. Przyczyni się to do zwiększenia ilości produkowanych materiałów wiążących i rozszerzy ich dotychczasowy asortyment.

Część II

CEMENT GIPSOWO-ŻUŻŁOWY

Prace badawcze nad aktywowaniem granulowanego żużla wielkopieczowego wykazały, że gips — wśród siarczanowych aktywatorów żużla — najbardziej nadaje się do zastosowania w praktyce. Jest on stosunkowo tani i łatwy do otrzymania ze względu na częste swe występowanie.

Materiał wiążący hydrauliczny — otrzymywany z żużla wielkopieczowego aktywowanego gipsem zwany cementem gipsowo-żużłowym — posiada własności zbliżone do własności cementów hutniczych. Niskie ciepło hydratacji, a tym samym mały skurcz oraz znaczna odporność na działanie czynników chemicznych zwłaszcza wód zawierających siarczany, czynią

w zależności od 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie półsuchej zaprawy cementowej, o stosunku 1:3, z piaskiem normalnym. Wymagania wytrzymałości po siedmiu dniach według tej normy podaje tablica VII

Tablica VII

Wymagania normy GOST 2543-44 dotyczące 7-dniowych wytrzymałości cementów bezklinkrowych i gipsowo-żużłowych, w kg/cm^2 (zaprawa półsucha 1:3 z piaskiem normalnym)

Marka cementu	Wytrzymałość na rozierwanie	Wytrzymałość na ściskanie
„150“	10	90
„200“	11	110
„250“	13	140
„300“	15	170

Warunki techniczne dla żużla wielkopieczowego do produkcji materiałów wiążących zawarte są w normie GOST 3476-52.

W tablicy VIII podany jest wyciąg z tej normy, dotyczący wymagań co do składu chemicznego żużla.

Zwraca uwagę fakt, że według tej normy do produkcji materiałów wiążących może być użyty żużel wielkopieczowy nie tylko zasadowy, ale też i kwaśny, pod tym jednak warunkiem, że posiada w swym składzie odpowiednio dużą zawartość tlenu glinowego. Współczynnik aktywności wyrażony stosunkiem procentowej zawartości tlenu glinowego do krzemionki $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ dla żużla kwaśnego wymagany jest wyższy niż dla żużla zasadowego.

W Niemczech badania nad aktywowaniem żużla przeprowadzone były również w okresie międzywojennym. Prof. Hans Kühl, jeden z najpoważniejszych niemieckich badaczy w dziedzinie materiałów wiążących, odznaczony w NRD nagrodą państwową na rok 1951, opracował wówczas podstawy technologii cementu gipsowo-żużłowego. Jednak do realizacji przemysłowej na szeroką skalę wówczas nie doszło wskutek zdecydowanego oporu ówczesnego niemieckiego przemysłu materiałów wiążących, zorganizowanego na zasadach kapitalistycznych, uważającego ce-

Tablica VIII

Wymagania techniczne dla żużli do produkcji materiałów wiążących

Cecha	Żużel zasadowy				Żużel kwaśny	
	Gatunek 1	Gatunek 2			Gatunek 1	Gatunek 2
		Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3		
Współczynnik zasadowości: $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ najmniej	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,65
Współczynnik aktywności: $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ najmniej	0,25	0,25	0,20	0,17	0,40	0,33
Zawartość MnO maksymalna	1,5	5,0	4,0	1,5	2,0	4,0
Zawartość S maksymalna	3,6	3,6	3,6	3,6	nie normowane	

z niego materiał specjalnie nadający się do budowy dużych masywów betonowych, do robót betonowych w podmokłych terenach, w budownictwie morskim i do betonów narażonych na wpływy chemiczne.

W Związku Radzieckim cementy tego typu, zwane cementami bezklinkrowymi i cementami gipsowo-żużłowymi, produkowane są od lat na skalę przemysłową. Wprowadzenie tych cementów do produkcji poprzedzone było wyczerpującymi pracami badawczymi prof. Budnikowa, Leżojewa i innych. Norma GOST 2543-44 dzieli cementy bezklinkrowe i gipsowo-żużłowe na cztery marki: „150“, „200“, „250“ i „300“

ment gipsowo-żużłowy za groźnego konkurenta cementów portlandzkich

Przed kilku laty produkcja cementu gipsowo-żużłowego została w Niemczech podjęta i obecnie zdobywa on coraz większe zaufanie użytkowników. Początkowo nazywał się on cementem gipsowo-żużłowym (Gipsschlackenzement), ostatnio natomiast przy opracowywaniu projektu normy, zmieniono jego dotychczasową nazwę na cement hutniczy siarczanowy (Sulfathüttenzement).

Wymagania techniczne dotyczące cech fizycznych i wytrzymałościowych, zawarte w projekcie są te sa-

me co dla cementu portlandzkiego, czyli przewidziane są dwie marki cementu gipsowo-żuźlowego „225” i „325”. Liczby te oznaczają 28-dniową wytrzymałość na ściskanie normalnej plastycznej zaprawy cementu 1:1:2 z 15% wody.

W projekcie normy ujęte są również warunki chemiczne, jakim powinien odpowiadać żużel użyty do produkcji cementu gipsowo-żuźlowego. Zawartość tlenku glinu nie może być niższa niż 13%, stosunek zaś sumy tlenków: wapniowego, magnezowego i glinowego do tlenku krzemowego — musi być równy lub większy niż 1,6.

Jeżeli porównujemy omówione powyżej normy, radziecką i niemiecką, widzimy, że norma radziecka obejmuje więcej marek cementu gipsowo-żuźlowego, zwłaszcza zwracając uwagę marki o wymaganych niższych wytrzymałościach; wymagania co do składu chemicznego żużla, są też mniej ostre niż w normie niemieckiej. Pozwala to na szerokie rozpowszechnienie produkcji cementów na podstawie żużla aktywowanego gipsem i na wykorzystanie różnych rodzajów żużla, aż do żużla kwaśnego włącznie.

U nas do niedawna nie było przeprowadzanych systematycznych prac badawczych nad aktywowaniem żużla wielkopiecowego, które dałyby teoretyczne podstawy do wprowadzenia produkcji materiałów wiążących na bazie żużla wielkopiecowego.

W planie prac na 1952 r. Instytutu Technologii Krzemianów umieszczony został temat „Aktywowanie żużla wielkopiecowego granulowanego”. W ramach tej pracy przeprowadzono badanie laboratoryjne nad wpływem dodatku różnych ilości poszczególnych aktywatorów na różne rodzaje żużli, w celu wytypowania żużli i ustalenia odpowiednich zestawów dla przeprowadzenia prób na skalę półtechniczną. W bieżącym roku wykonano próby półtechniczne i obecnie przygotowuje się próbną produkcję cementu gipsowo-żuźlowego w ilości kilkuset ton.

ten sam, a ilościowy — zbliżony do składu chemicznego klinkru portlandzkiego.

Mniejsza zawartość tlenku wapnia i większa zawartość krzemionki oraz inne warunki temperatury powodują w czasie powstawania żużla w procesie hutniczym wielkiego pieca tworzenie się innych minerałów, aniżeli te, które składają się na klinkier cementowy. W skład żużla wchodzi krzemiany wapnia $2CaO \cdot SiO_2$ i $CaO \cdot SiO_2$, gliniany wapnia o wzorze ogólnym $mCaO \cdot nAl_2O_3$ oraz związki potrójne występujące w układzie trójskładnikowym $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, — anortyt ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) lub gehlenit ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). Tlenek magnezowy nie występuje w żużlu wolny, jak to ma miejsce w klinkrze portlandzkim, ale przeważnie związany z innymi tlenkami. Związki magnezu występujące w żużlu jako forsteryt ($2MgO \cdot SiO_2$), enstetyt ($MgO \cdot SiO_2$) lub trójskładnikowy diopsyd ($MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$), wreszcie przy dużej zawartości Al_2O_3 w żużlu — szpinel ($MgO \cdot Al_2O_3$).

Przy bardzo powolnym chłodzeniu minerały, które stanowią składniki żużla, krystalizują wydzielając przy tym pewną ilość ciepła. Żużle chłodzone szybko, nie tracą obok niewielkiej ilości wykrystalizowanych składników, budowy szklistej, zachowując równocześnie pewien zapas energii, dzięki której nabierają własności wiążących.

W praktyce szybkie ochładzanie czyli granulację przeprowadza się wodą (granulacja mokra) lub powietrzem (granulacja sucha); może być również zastosowane granulowanie małą ilością wody z równoczesnym chłodzeniem powietrzem (granulacja półsucha).

W procesie granulacji żużel rozpada się na drobne ziarna i w tej ziarnistej postaci pozostaje.

Przez granulację więc, czyli przez szybkie ochłodzenie, można otrzymać żużel w postaci zeszkłonej, posiadającej zapas energii, która może ujawnić się w czasie działania wody na żużel i wywołać zjawisko wiązania i twardnienia. Jednak granulowany żużel

Tablica IX

Wyniki badania cech fizycznych i wytrzymałościowych żużli aktywowanych gipsem bez dodatku klinkru cementowego

Skład mieszanki	Badanie cech fizycznych wg PN/B-04300					Badanie wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302					
	Warunki wiązania			Stopień zmielenia		na zginanie			na ściskanie		
	% H ₂ O	pocz. godz.	koniec godz.	% na sicie		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
				0,2 mm	0,08 mm						
90% żużla A 10% gipsu	27,0	47 ¹⁵	71 ⁴⁵	0,8	4,8	—	34,4	60,6	—	71,7	156
85% żużla A 15% gipsu	27,0	47 ⁴⁰	71 ⁰⁰	0,4	3,4	—	40,7	55,8	—	70,9	151
80% żużla A 20% gipsu	27,0	48 ⁰⁰	70 ⁴⁵	0,4	2,4	—	10,9	50,3	—	28,7	123
90% żużla B 10% gipsu	27,0	23 ²⁵	33 ²⁵	0,4	6,0	2,9	12,8	37,3	8,5	40,4	188
85% żużla B 15% gipsu	27,0	27 ²⁵	43 ³⁰	0,4	6,0	2,9	6,0	45,3	5,4	16,4	244
80% żużla B 20% gipsu	27,0	47 ³⁵	57 ¹⁰	0,5	6,8	2,7	4,7	54,4	5,4	15,1	246

Wszystkie badane mieszanki wykazały normalną zmianę objętości.

Na podstawie doświadczeń zebranych w czasie prób półtechnicznych i na skalę przemysłową będzie można opracować wytyczne do założeń dla stałej produkcji, a cement pochodzący z próbnej produkcji oddany zostanie placówkom badawczym przemysłu budowlanego i użytkownikom do oceny i dla opracowania instrukcji zastosowania.

TEORIA WIĄZANIA I TWARDNIENIA ŻUŻLA AKTYWOWANEGO GIPSEM

Żużel wielkopiecowy granulowany nie jest sam przez się materiałem wiążącym hydraulicznym, pomimo że posiada skład chemiczny jakościowy prawie

sproszkowany i zadany wodą nie wykazuje wcale lub tylko bardzo słabe własności wiązania i twardnienia. Można to wytłumaczyć faktem, że minerały wchodzące w skład żużla ulegają hydratacji bardzo wolno.

Przy dodatku aktywatorów wiązanie i twardnienie żużla znacznie się przyspiesza. Wiele materiałów okazało się aktywatorami żużla, ogólnie można je podzielić na aktywatory „alkaliczne”, do których należą między innymi wapno palone, dolomit, klinkier cementowy i aktywatory „siarczanowe” jak gips surowy, anhydryt i gips palony.

Procesy zachodzące w czasie wiązania i twardnienia żużla aktywowanego są bardzo skomplikowane i do-

tychczas nie są bezspornie wyjaśnione. Istnieje wiele hipotez dotyczących tego zagadnienia, które czekają na potwierdzenie.

Prace nad poznaniem zjawisk wiązania żuźla nastroją badaczom większej trudności, niż badania wiązania cementu portlandzkiego, ponieważ w porównaniu z cementem portlandzkim skład chemiczny i mineralogiczny żuźla waha się w większych granicach, często uboczny wpływ mają różne domieszki znajdujące się w żuźlu na przykład siarczek wapnia, poza tym przebieg reakcji zachodzących w czasie wiązania zależy od rodzaju aktywatora.

W Związku Radzieckim od szeregu lat prowadzone są prace badawcze nad zagadnieniem wiązania i twardnienia żuźla, jako część podstawowa bardziej ogólnego problemu — racjonalnego i pełnego wykorzystania żuźli w przemyśle materiałów budowlanych.

W literaturze innych krajów również spotyka się prace z tego zakresu.

Z rezultatów badań wynika, że aktywatory zarówno alkaliczne jak i siarczanowe działają w pierwszej fazie na zawarte w żuźlu gliniany.

Przy działaniu wody na mieszaninę żuźla i alkalicznego aktywatora, na skutek hydratacji aktywatora, powstaje CaO, które reaguje z glinianami żuźla, tworząc uwodnione gliniany wapnia, zapoczątkowujące wiązanie mieszaniny. Krzemiany wapnia hydratyzują wolniej i dopiero w dalszej fazie twardnienia reagują one z wapnem, które znajduje się w roztworze, przy czym przechodzą w koloidalne żele, podobnie jak to ma miejsce przy wiązaniu cementu.

Przy aktywowaniu żuźla siarczanami zachodzą inne reakcje niż przy aktywowaniu alkalicznym. Pod wpływem działania wody na sproszkowaną mieszaninę żuźla i gipsu — do roztworu przechodzi gips i reaguje z glinianami z żuźla, przy czym powstaje krystaliczny sulfoglinian wapnia o wzorze $3\text{C}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. (Ilość cząsteczek wody krystalizacyjnej podawana jest przez różnych autorów w granicach 30–33).

Reakcja powyższa zachodzić może również pomiędzy rozpuszczonym gipsem w wodzie a glinianami w stanie stałym. W tym przypadku na skutek tworzenia się dużej cząsteczki sulfoglinianu następuje znaczne powiększenie objętości reagującej masy.

O ile reakcja ta przebiega w stwardniałej zaprawie, może powstać zjawisko pęcznienia lub pęknięcia zaprawy.

Rozpuszczalność glinianów w wodzie jest stosunkowo mała, dlatego reakcja powstawania sulfoglinianu wapnia przebiega powoli. W roztworze wapna przy stężeniu nie przekraczającym 1,08 g CaO/l, gliniany rozpuszczają się znacznie łatwiej, to też w obecności związków wydzielających przy hydratacji wapna, reakcja przebiega znacznie szybciej. Zjawisko przechodzenia glinianów do roztworu można wytłumaczyć również tym, że roztwór wapna powoduje pęcznienie szklistej części żuźla i zapoczątkowuje peptyzację jej składników.

Gips, jako aktywator, dodawany jest do żuźla z reguły w ilości znacznie mniejszej, niż wymagałoby tego przejście całej ilości zawartego w żuźlu tlenku glinowego na sulfoglinian wapnia. Wobec tego zawsze pozostaje w żuźlu, pewna ilość glinianów, które hydratyzu-

Tablica X

Zestawienie wyników dla porównania wpływu dodatku gipsu i rodzaju klinkru na wytrzymałości mieszanek żuźla A

L. p.	Skład mieszanek	Badanie cech fizycznych wg PN/B-04300					Badanie wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302					
		Warunki wiązania			Stopień zmielenia		na zginanie			na ściskanie		
		% H ₂ O	pocz. godz.	koniec godz.	% na sicie		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
					0,2 mm	0,08 mm						
1.	89% żuźla A 10% gipsu 1% klinkru I	28,0	3 ⁵⁰	7 ⁵⁰	0,4	8,0	17,5	35,3	48,4	45,1	58,2	83,7
2.	84% żuźla A 15% gipsu 1% klinkru I	27,0	4 ⁰⁵	10 ⁰⁵	2,0	10,0	5,0	26,5	35,9	30,2	44,2	74,6
3.	79% żuźla A 20% gipsu 1% klinkru I	28,0	2 ⁵⁰	7 ²⁰	0,4	6,4	12,0	24,4	38,6	27,8	41,6	51,3
4.	89% żuźla A 10% gipsu 1% klinkru II	29,5	2 ⁴⁵	9 ⁰³	0,4	6,0	19,8	42,2	50,5	46,6	83,3	105
5.	84% żuźla A 15% gipsu 1% klinkru II	28,5	4 ²³	8 ⁰⁸	0,4	8,0	22,3	38,1	43,1	57,1	69,6	88,7
6.	79% żuźla A 20% gipsu 1% klinkru II	28,5	3 ¹⁵	7 ⁰⁵	0,4	6,4	12,0	21,4	27,5	26,9	36,4	40,6

Wszystkie badane mieszanek wykazały normalną zmianę objętości.

Nowsze badania wykazały, że wapno znajdujące się w roztworze, jako produkt hydratacji aktywatora alkalicznego wywołuje działanie peptyzujące wody na części szklone żuźla, które z struktury podobne są do żeli koloidów i posiadają, tak jak koloidy, skłonność do pęcznienia i peptyzacji.

Zawarty w żuźlu siarczek wapnia CaS jest uważany również jako aktywator tego typu, co wapno i klinkier cementowy, ponieważ w wyniku działania wody na siarczek wapnia powstaje wodorotlenek wapnia.

Wpływ siarczku wapnia jest jednak bardziej skomplikowany, niż to się ogólnie przyjmuje.

Badania, nad tym zagadnieniem nie są jeszcze ukończone.

ją i wywołują wiązanie przez utworzenie z wapnem uwodnionego glinianu trójwapniowego $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i wolnego wodorotlenku glinowego.

Potwierdziły to wyniki otrzymane przez F. E. Jonesa, przy badaniu czteroskładnikowego układu: wapno — tlenek glinowy — gips i woda. Jak widzimy do przebiegu tej reakcji również potrzebna jest pewna ilość wapna. Przy aktywowaniu żuźla samym tylko gipsem hydratacja glinianów i powstawanie nowych związków idzie wolno, ponieważ potrzebne do reakcji wapno pochodzi w tym przypadku tylko z hydratacji zawartych w żuźlu krzemianów wapnia.

Przeprowadzone w Instytucie Technologii Krzemianów badania żuźli aktywowanych gipsem, potwierdza-

ją słuszność podanego wyżej teoretycznego uzasadnienia przebiegu reakcji wiązania i twardnienia żuźli.

Tablica IX zawiera wyniki badania żuźli aktywowanych gipsem bez dodatku klinkru cementowego.

Przy analizowaniu wyników podanych w tablicy zwraca uwagę bardzo długi czas wiązania oraz niskie początkowe wytrzymałości zaprawy. Wyraźnie jest widoczne, że początkowy przebieg reakcji jest zahamowany. Te same mieszanki żuźla z gipsem przy dodatku niewielkiej ilości klinkru cementowego (1–3%) wykazywały normalny czas wiązania i szybki przyrost wytrzymałości.

Trzecią z kolei reakcją, która zachodzi w czasie twardnienia aktywowanego żuźla, jest hydratacja krzemianów wapnia i tworzenie się koloidalnych żeli uwodnionych krzemianów wapnia.

Krzemiany te są uboższe w wapno, niż krzemiany powstające przy hydratacji cementu portlandzkiego, a nawet i innych rodzajów cementów produkowanych na podstawie żuźla na przykład cementu hutniczego.

Jak wynika z powyższego, przy aktywowaniu żuźla gipsem celowe jest dodawanie małych ilości materiałów dających przy hydratacji wodorotlenek wapnia.

Najbardziej do tego nadającym się materiałem okazał się klinkier cementu portlandzkiego. W praktyce, przy produkcji cementu gipsowo-żuźlowego do aktywowania

Pod wpływem wody, do roztworu przechodzi gips i wapno, wytworzone na skutek hydratacji klinkru cementowego. Wapno powoduje pęcznienie szklistych części żuźla i peptyzację jego składników. Następnie do roztworu przechodzą gliniany i reagują z rozpuszczonym gipsem, tworząc krystaliczny sulfoglinian wapnia, a pozostała po wyczerpaniu się gipsu reszta glinianów w reakcji z wapnem daje uwodniony krystaliczny glinian trójwapniowy i koloidalny wodorotlenek glinu.

Wymienione reakcje, stanowiące pierwszą fazę wiązania i twardnienia cementu gipsowo-żuźlowego, powodują zjawisko jego wiązania i początkowe wytrzymałości. W drugiej fazie zachodzą reakcje hydratacji krzemianów i powstawania koloidalnych uwodnionych krzemianów wapnia.

Oczywiście w rzeczywistości proces wiązania i twardnienia cementu gipsowo-żuźlowego jest bardziej skomplikowany i badania zmierzające do wyjaśnienia tego procesu nie są jeszcze zakończone.

PRÓBY LABORATORYJNE AKTYWOWANIA GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO GIPSEM Z DODATKIEM KLINKRU CEMENTOWEGO

Próby laboratoryjne aktywowania żuźla wielkopiecowego gipsem przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie chodziło o zbadanie wpływu ilości

Tablica XI

Zestawienie wyników dla porównania wpływu ilości klinkru I i II na wytrzymałości mieszanek żuźla A z 10% gipsu

L. p. próby	Skład mieszanki	Badanie cech fizycznych wg PN/B-04300					Badanie wytrzymałości w kg/cm ² wg PN/B-04302					
		Warunki wiązania			Stopień zmielenia		na zginanie			na ściskanie		
		0/0 H ₂ O	pocz. godz.	koniec godz.	% na sicie		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
					0,2 mm	0,08 mm						
1.	89 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 1 ⁰ / ₀ klinkru I	28,0	3 ⁵⁰	7 ⁵⁰	0,4	8,0	17,5	35,3	48,4	45,1	58,2	83,7
2.	88 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 2 ⁰ / ₀ klinkru I	29,0	3 ³⁰	7 ¹⁰	1,4	12,0	14,2	22,4	24,8	33,9	36,9	51,2
3.	87 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 3 ⁰ / ₀ klinkru I	28,0	3 ¹⁵	6 ⁵⁵	0,8	8,0	8,8	13,6	21,8	22,7	23,1	36,6
4.	86 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 4 ⁰ / ₀ klinkru I	27,0	2 ⁴⁰	7 ²⁰	0,4	8,4	6,2	10,5	18,1	18,8	24,9	30,2
5.	85 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 5 ⁰ / ₀ klinkru I	27,5	2 ²⁰	7 ⁰⁵	0,4	8,4	5,3	9,1	15,4	15,4	24,1	29,6
6.	89 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 1 ⁰ / ₀ klinkru II	29,5	2 ⁴⁵	9 ⁰⁰	0,4	6,0	19,8	42,2	50,5	46,6	83,3	105
7.	88 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 2 ⁰ / ₀ klinkru II	29,5	2 ⁰⁵	5 ⁵⁵	0,4	6,0	18,3	32,2	42,7	34,7	51,6	68,4
8.	87 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 3 ⁰ / ₀ klinkru II	30,0	2 ¹⁵	7 ⁵⁰	0,4	5,0	14,6	24,2	34,4	35,5	43,5	48,3
9.	86 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 4 ⁰ / ₀ klinkru II	30,0	2 ²⁰	9 ¹⁰	0,5	7,0	8,1	14,0	24,6	22,2	30,9	39,6
10.	85 ⁰ / ₀ żuźla A 10 ⁰ / ₀ gipsu 5 ⁰ / ₀ klinkru II	30,0	2 ⁴⁵	8 ³⁵	0,4	6,0	8,4	13,1	25,7	25,5	32,7	45,7

Wszystkie badane mieszanki wykazały normalną zmianę objętości.

żuźla używa się gipsu wraz z dodatkiem klinkru portlandzkiego w ilości dochodzącej do 4%.

Przebieg reakcji wiązania i twardnienia cementu żuźlowo-gipsowego w ogólnych zarysach jest następujący:

gipsu i klinkru na własności mieszanek, sporządzonych z dwóch wytypowanych żuźli, gipsu i dwóch wytypowanych klinkrów cementowych. Mieszanki przygotowywano przez zmielenie w młynku laboratoryjnym odpowiednio dobranych materiałów. Dodatek gipsu wy-

nosił 10, 15 i 20%, klinkru cementowego — 1, 2, 3, 4 i 5%.

Wszystkie materiały wyjściowe do prób przeanalizowano, a następnie wykonano badania cech fizycznych i wytrzymałościowych mieszanek według polskich norm PN/B-04300 i PN/B-04302.

W ten sposób powstała seria prób każdego z badanych żużli. Wyniki zestawiono w formie tablic i wykresów. Na podstawie analizy otrzymanych wyników ustalono dla obydwu badanych żużli optymalny dodatek gipsu i klinkru.

Ponieważ do mieszanek użyto dwa różne klinkry cementowe różniące się wyraźnie składem mineralogicznym, można było na podstawie wyników wywnioskować, w jakim stopniu skład mineralogiczny wpływa na przydatność klinkru jako dodatku przy siarczany-aktywowaniu żużla.

Przytoczenie wszystkich wyników przeprowadzonych badań przekraczałoby ramy niniejszego referatu. Ograniczę się przeto do podania przykładowo pewnych wyników badań dla żużla oznaczonego symbolem A.

W tablicy X podano wyniki badania mieszanek sporządzonych z żużla A z dodatkiem 10, 15 i 20% gipsu oraz 1% klinkru I i klinkru II.

Porównanie wyników podanych w tablicy wykazuje, że przy użyciu żużla A najlepsze wyniki otrzymuje się przy dodatku 10% gipsu oraz że klinkier oznaczony symbolem II bardziej nadaje się jako dodatek przy aktywowaniu żużla. Z analiz chemicznych klinkru wynikało, że klinkier II posiadał wyższy współczynnik nasycenia Kinda (0,94) niż klinkier I (0,86) oraz wyższą zawartość minerału $3CaO \cdot SiO_2$. Przy hydratacji więc klinkier II wydzieliał wapno szybciej i w większej ilości.

Następnie badano mieszanki żużli i gipsów z dodatkiem różnych ilości klinkru cementowego, celem ustalenia optymalnej jego ilości jako dodatku. Wyniki badań dla żużla A podane są w tablicy XI.

Z otrzymanych danych wynika, że zarówno dla klinkru I jak i klinkru II optymalny dodatek wynosi 1%, przy dodaniu większej ilości klinkru otrzymuje się wyraźnie niższe wytrzymałości. Podobne wyniki otrzymano przy badaniu mieszanek innych żużli. Badanie to miało duże praktyczne znaczenie, ponieważ dawało wyraźne wskazania, że w próbach półtechnicznych i przemysłowych należy klinkier stosować w ściśle oznaczonych ilościach i dozować bardzo starannie.

Po przeprowadzeniu wyczerpujących badań na dwóch żużlach w drugim etapie badań laboratoryjnych przebadano pięć wtypowanych żużli z różnych hut. Badania prowadzono w zężonym zakresie, sporządzając mieszanki z żużli z gipsem i klinkrem cementowym

Do prób użyto żużel z hut im. Buczka, im. Dzierżyńskiego, i im. Bieruta. Jako aktywator stosowano gips z kopalni w Kietrze i klinkier cementowy z cementowni „Odra“.

Celem prób było sprawdzenie w skali półtechnicznej wyników otrzymanych przy badaniu mieszanek mielenych w młynku laboratoryjnym oraz ustalenie parametrów technologicznych celem opracowania założeń do realizacji produkcji przemysłowej cementu gipsowo-żużlowego.

Technika wykonania prób polegała na ważeniu wyliczonych ilości żużla, gipsu i klinkru, przesuszeniu ich w suszarni i zmieleniu w młynie obrotowym. Ilość otrzymanego produktu w pierwszych próbach wynosiła około 800 kg w przeprowadzonej we wrześniu próbie na skalę przemysłową wyprodukowano około pięć t cementu gipsowo-żużlowego. W czasie prób pobierano próbki materiałów wyjściowych i otrzymanych produktów do badań laboratoryjnych.

Na ogół próby półtechniczne potwierdziły badania laboratoryjne. Najbardziej nadającym się do produkcji cementu gipsowo-żużlowego, okazał się żużel z huty im. Buczka. Żużel ten aktywowany dodatkiem $12 \div 15\%$ gipsu z dodatkiem 1% klinkru z cementowni „Odra“ dawał materiał wiążący posiadający po 28 dniach wytrzymałość na ściskanie w zaprawie plastycznej około 150 kg/cm^2 .

Należy zaznaczyć, że żużel otrzymany do prób zawierał Al_2O_3 w granicach $10 \div 11,5\%$. W najbliższym czasie będą przeprowadzone próby z żużlem o zawartości powyżej $14\% Al_2O_3$; prawdopodobnie otrzyma się wtedy cement o wyższej wytrzymałości.

W tablicy XII podane są wyniki badania próbek cementu gipsowo-żużlowego, pobranych w czasie próby półtechnicznej, przeprowadzonej we wrześniu 1953.

Na podstawie wyników prób półtechnicznych opracowano wytyczne do próbnego wprowadzenia produkcji cementu gipsowo-żużlowego, które zostanie przeprowadzone jeszcze w końcu bieżącego roku.

CHARAKTERYSTYKA CEMENTU GIPSOVO-ŻUŻLOWEGO I ZAKRES JEGO ZASTOSOWANIA

Cement gipsowo-żużłowy jest materiałem wiążącym hydraulicznym; pod względem cech fizycznych i wytrzymałościowych jest on podobny do cementu hutniczego. Skład chemiczny jego jest zupełnie różny od innych cementów produkowanych na podstawie żużla wielkopieczowego.

Właśnie te różnice w składzie chemicznym powodują, że cement gipsowo-żużłowy posiada pewne własności charakterystyczne, jak małe ciepło hydratacji a tym

Tablica XII

Zestawienie wyników badania cech fizycznych i wytrzymałościowych próbek cementu gipsowo-żużlowego otrzymanego na skalę półtechniczną

L. p.	Próbka	Badanie cech fizycznych wg PN/B-04300					Badanie wytrzymałości w kg/cm^2 wg PN/B-04302					
		Warunki wiązania			Stopień zmielenia		na zginanie			na ściskanie		
		% H_2O	pocz. godz.	koniec godz.	% na sicie		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
			0,2 mm	0,08 mm								
1.	E II a/2	33,0	3 ⁴⁰	7 ¹⁰	0,4	4,8	36,5	49,3	59,0	80,7	96,8	103,5
2.	E II a/3	33,0	1 ²⁵	4 ²⁰	0,4	6,0	51,3	56,1	59,0	107,4	114,2	144,0
3.	E II a/4	34,0	2 ³⁵	5 ³⁵	0,4	6,4	39,2	43,7	56,3	80,0	84,7	130,0
4.	E II a/5	35,5	1 ⁵⁵	6 ¹⁰	0,4	5,8	33,9	61,8	65,3	64,2	123,9	145,0

Wszystkie badane mieszanki wykazały normalną zmianę objętości.

w takich stosunkach, przy których w poprzednich badaniach otrzymywano najlepsze rezultaty. Na przykład ograniczono dodawanie klinkru cementowego do $1 \div 3\%$, ilość dodawanego gipsu — do $12 \div 15\%$.

PRÓBY NA SKALĘ PÓLTECHNICZNĄ

Próby na skalę półtechniczną przeprowadzono w gipsowni przy cementowni „Bołko“ w Opolu. Ogółem przeprowadzono ich cztery, w odstępach miesięcznych.

samym mały skurcz oraz znaczną odporność na działanie czynników chemicznych, zwłaszcza wód zawierających siarczany.

Literatura fachowa podaje następujące wielkości dla ciepła hydratacji niektórych cementów:

Cement glinowy	100 ÷ 107 cal/g
Cement portlandzki	70 ÷ 80 „
Cement hutniczy	50 ÷ 60 „
Cement gipsowo-żużłowy	26 ÷ 35 „

Zakres stosowania cementu gipsowo-żuźlowego jest taki sam jak cementu portlandzkiego i hutniczego. W zależności od marki, może być stosowany do betonów i zapraw, przy marce „250” — do żelazobetonów. Szczególnie nadaje się do sporządzania betonów narażonych na działanie wód agresywnych.

Przy sporządzaniu betonów potrzebny jest większy dodatek wody, a przy późniejszym pielęgnowaniu betonu konieczne jest obfite polewanie go wodą.

Ze względu na odmienny skład chemiczny i dużą zawartość gipsu nie wolno mieszać cementu gipsowo-żuźlowego z żadnym innym materiałem wiążącym.

Opracowanie technologii cementu gipsowo-żuźlowego dobiega końca, po próbnej produkcji rozpocznie się normalne wytwarzanie tego cementu. Wkrótce będzie on na równi z innymi cementami stosowany w budownictwie, rozszerzając asortyment dotychczas używanych materiałów wiążących.

WNIOSKI

1. Na podstawie bilansu surowcowego należy ustalić celowość wykorzystania posiadanych złóż anhydrytowych do produkcji cementu anhydrytowego i w razie braku anhydrytu naturalnego oprzeć produkcję na anhydrycie sztucznym, otrzymanym przez wypalenie anhydryto-gipsów z Nowego Łądu.
2. Instytut Techniki Budowlanej i Zakład Żelbetnictwa Politechniki Gdańskiej powinny przeprowadzić badania nad sposobem i zakresem stosowania cementu anhydrytowego, a Budownictwo Miast i Osiedli zbadać przydatność cementu anhydrytowego do wypraw i zapraw budowlanych.
3. Na podstawie wyników prób półtechnicznych:
 - a) Przemysł cementowy powinien uruchomić produkcję cementu gipsowo-żuźlowego marki „150”,
 - b) Instytut Technologii Krzemianów powinien prowadzić dalsze prace nad ustaleniem możliwości produkcji cementu gipsowo-żuźlowego wyższych marek, na podstawie żużli o zawartości ponad 13% Al_2O_3 ,
 - c) Instytut Technologii Krzemianów i Centralne Laboratorium Przemysłu Cementowego przeprowadzą badania, na czynniki chemiczne i ciepło hydratacji, odporności cementu gipsowo-żuźlowego.
4. Instytut Techniki Budowlanej powinien opracować instrukcję określającą sposób i zakres zastosowania cementu gipsowo-żuźlowego, a Budownictwo Przemysłowe przeprowadzić próby przy użyciu cementu gipsowo-żuźlowego do masywów betonowych i betonów narażonych na działanie wód agresywnych.

LITERATURA:

- A. Starieyn: Szlakowyje cementy. Moskwa 1938
 P. P. Budnikow: Sbornik nauczno-issledowatielskich rabot po stroitielnym materiatam. Moskwa 1947
 W. N. Jung: Osnovy technologii wjazuszczych wjeszczestw. Moskwa 1951
 Prof. dr Hans Kühl: Zement Chemie, Berlin 1951
 F. M. Léa and C. H. Desch: The chemistry of cement and concrete, Londyn 1935
 P. P. Budnikow: Gips, jego issledowanie i primienjenje. Moskwa 1943
 B. G. Skramtajew: Stroitielnyje matieriały, Moskwa 1952
 Fortschritte und Forschungen im Bauwesen: Anhydrit, Stuttgart 1952
 Zbiór norm radzieckich
 Normy niemieckie

Mgr inż. Jerzy Niewiadomski
 Kraków

4. 3. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Łądowej.

Znaczenie wapna Smirnowa, jego produkcja i zastosowanie

Realizacja zadań budownictwa w Planie Sześcioletnim stawia przed przemysłem wapienniczym nowe, wymagające spieszego rozwiązania — zagadnienia produkcyjne. Zmiany zachodzące w budownictwie, a przede wszystkim stała walka o skrócenie cykli produkcyjnych i zlikwidowanie sezonowości, wymagają oparcia się na bazie nowoczesnej, przodującej techniki i opanowania wyższych form pracy.

Stosowanie nowych, lepszych materiałów oraz wprowadzenie dalszej mechanizacji pracochłonnych robót to, obok szerokiego rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa pracy i racjonalizacji, najważniejsze czynniki decydujące o wykonaniu planów.

Prace i osiągnięcia uczonych i budowniczych radzieckich stawiają naukę radziecką w zakresie materiałów wiążących na czołowym miejscu w świecie. Nowe zdobycze w dziedzinie stosowania wapna w budownictwie dały bardzo poważne korzyści zarówno użytkownikom jak i producentom radzieckim.

Sposób i stosowanie wapna palonego niegaszonego — zainicjowany w roku 1943 przez laureata Nagrody Stalinowskiej I. W. Smirno-

wa — wprowadza przewrót w dotychczasowe metody pracy budownictwa. Istota odkrycia Smirnowa tkwi w fakcie powiązania w jedną całość zjawisk gaszenia, wiązania i twardnienia wapna, dotychczas zupełnie oddzielnie traktowanych.

Wprowadzenie do zapraw niegaszonego wapna palonego w postaci drobno zmielonej umożliwia wyeliminowanie odrębnego procesu gaszenia, związane zjawiskiem zmiany objętości. Ma to specjalną wagę, gdyż dotychczasowe przepisy normalizacyjne wszystkich państw wykluczały stosowanie w budownictwie wapna palonego niegaszonego, zarówno w bryłach, jak i mielonego.

Jako przykład może posłużyć wyjątek z normy amerykańskiej A. S. T. M. Designation. C5-26, podającej w punkcie 5.: „Wapno w stanie niezgaszonym nie może być używane do celów budowlanych, lecz należy je w pierw zgaszyć”.

W ostatnich czasach wapno, a specjalnie wapno palone w bryłach, ze względu na ujemne cechy, a mianowicie konieczność nieekonomicznego gaszenia, wolne wiązanie i twardnienie

oraz ograniczone zastosowanie — zaczęło wyraźnie tracić swe znaczenie na rzecz szybciej wiążących i bardziej wytrzymałych materiałów — jak gipsu i cementu.

Zastosowanie wapna bez wstępnego gaszenia pozwoliło na odkrycie szeregu nowych, dodatnich jego cech. Smirnow stwierdził, że w wyniku zgaszenia wapna mielonego bezpośrednio w zaprawach wydzielana energia cieplna w ilości 276 kkal. z jednego kilograma wapna, może być wykorzystana w procesie wiązania i twardnienia.

Stwierdził on również, że wiązanie wapna następuje podczas jego gaszenia, przy czym szybkość tego procesu jest znacznie większa aniżeli w normalnych warunkach.

Radziecka instrukcja o przygotowaniu i stosowaniu niegaszonego wapna mielonego tak je charakteryzuje: „Wapno mielone niegaszone, w porównaniu z ciastem wapiennym i wapnem hydratyzowanym, posiada wysoki zapas energii, objawiającej się dużą ilością ciepła, wydzielającego się nie tylko przy hydratyzacji, lecz też przy wiązaniu i twardnieniu“.

Starsza literatura techniczna podaje wypadki dodawania kawałków niegaszonego wapna palonego do normalnie sporządzonych zapraw murarskich; dodatek ten miał podwyższać wytrzymałość i umożliwiać stosowanie zapraw w porze zimowej.

Niemiecki budowniczy Max Hasak, w swej pracy „Was der Baumeister vom Mörtel wissen muss“, wydanej w roku 1925, wspomina o tak zwanej zaprawie Lorient'a, której przygotowanie polegało na dodawaniu do ciasta wapiennego, bezpośredniego przed jego użyciem, miazgi wapiennej, wpływającego dodatnio na własności zaprawy. Sposoby te, stosowane sporadycznie i bliżej niezbadane, w zasadzie nie zmieniały stosowanego od tysięcy lat sposobu przygotowywania zapraw wapiennych.

Smirnow w swej metodzie idzie nową drogą; podaje bowiem sposób, sprzeczny z dotychczasowymi sposobami stosowania wapna i wykraczający poza ramy utartej teorii wiązania. Zaleca on mianowicie stosowanie wapna palonego niegaszonego w postaci drobno zmielonej nie tylko do zapraw, ale i do produkcji całego szeregu materiałów budowlanych.

Zaobserwowane przez Smirnowa zjawiska towarzyszące własności wiązania i twardnienia mielonego niegaszonego wapna, podważały dotychczasową teorię wiązania, opierającą chemizm procesu na „rekarbonizacji“. Nowe badania wykazały, że między procesem wiązania wapna, a procesem wiązania cementu istnieją duże analogie w czasie procesów fizyko-chemicznych. Co więcej, na przykładzie badań wapna niegaszonego wyjaśniono zjawisko zmiany objętości materiałów wiążących w czasie hydratacji i twardnienia. Procesy rozpuszczania, koloidyzacji, krystalizacji — stały się podstawą nowej teorii „krzepnięcia wapna“.

Przebieg procesu wiązania zaprawy złożonej z niegaszonego mielonego wapna i piasku można wyjaśnić w następujący sposób.

Na skutek działania wody, tlenek wapnia hydratyzuje, tworząc koloidalny wodorotlenek, który przechodzi częściowo do roztworu i ulega dysocjacji. Równocześnie wydzielające się ciepło powoduje podgrzanie zaprawy i stwarza warunki dla przechodzenia krzemionki do roztworu. Wyraźna rozpuszczalność krzemionki już przy temperaturze do 100 °C została doświadczalnie stwierdzona. Jony wodorotlenowe działają na rozpuszczoną krzemionkę i powodują jej hydratację. Cząsteczki uwolnionej krzemionki reagują z jonami wapnia, co prowadzi do wytworzenia trudno rozpuszczalnych uwodnionych krzemianów wapnia, które wytrącają się z roztworu w postaci koloidalnej i cementują ziarna piasku.

Wypadanie uwodnionych krzemianów z roztworu, powoduje dalsze przechodzenie do roztworu wodorotlenku wapnia i krzemionki oraz ich wzajemną reakcję.

Z drugiej strony wydzielające się ciepło powoduje zmniejszenie się ilości wody na skutek odparowywania. Zjawisko to jest przyczyną intensywnej krystalizacji wodorotlenku wapnia z roztworu na powierzchni i wewnątrz cementującej substancji. W dalszym stadium, w miarę upływu czasu, zachodzi proces karbonizacji na skutek działania dwutlenku węgla z powietrza.

Przedstawiony proces nie wyczerpuje oczywiście zagadnienia przebiegu zjawiska wiązania zapraw z niegaszonym wapnem palonym, który w istocie jest bardziej skomplikowany, a przede wszystkim uzależniony ściśle od składu używanych zapraw i ewentualnych dodatków. Grigoriev w książce swej „Primienienie izwiesti w stroitelstwie“ przypisuje własności spajania cząstkom powstającego koloidalnego żelu wodorotlenku wapna.

Mielone niegaszone wapno w zaprawach wapiennych i mieszanych powoduje — jak już zaznaczono — skrócenie czasu wiązania i twardnienia. Przeprowadzone doświadczenia wykazały prawie 35-krotny wzrost szybkości wiązania wapna Smirnowa w stosunku do wapna hydratyzowanego, a do ciasta wapiennego — prawie 50-krotny. To przyspieszenie zależy przede wszystkim od aktywności wapna i jest tym większe im więcej wolnego CaO zawiera wapno.

Ciepło hydratacji rozgrzewa zaprawę i pozwala w szeregu wypadków na przeprowadzenie robót w porze zimowej, nawet przy niskich temperaturach. Wybudowane w Związku Radzieckim, przy temperaturze około —25 °C, próbne ściany z betonu żuźlowego, w skład którego wchodziło mielone niegaszone wapno, wykazały po 100 dniach wytrzymałość na ściskanie 36 kg/cm², to jest wytrzymałość wystarczającą dla danej konstrukcji. Wydzielone ilości ciepła były dostateczne do zabezpieczenia betonu przed zamarzeniem w okresie potrzebnym do związania.

Ciepło, wydzielające się przy hydratacji tlenku wapnia, ma poza tym duże praktyczne znaczenie — ze względu na osuszające działanie — dla szeregu materiałów budowlanych. Przykładem tego mogą być tynki ścienne, które dzięki

wywiązującemu się ciepłu wysychają w ciągu doby.

Zaprawy z mielonego niegaszonego wapna cechuje znacznie większa wytrzymałość mechaniczna i zwiększona odporność na działanie wody. Jest to wynikiem w głównej mierze odpowiednio dobranego niskiego współczynnika wodowapiennego.

Przez współczynnik wodowapienny rozumiemy stosunek ciężaru wody zarobowej do ciężaru wapna. Ilość wody zarobowej, a więc współczynnik wodowapienny musi być tak dobrany, aby uzyskać optymalną konsystencję zaprawy.

Współczynnik wodowapienny jest uzależniony od gatunku i granulacji wapna oraz od temperatury otoczenia i waha się w granicach $0,6 \div 2$.

Przy optymalnym stosunku wody do wapna, zaprawy z mielonego niegaszonego wapna o niskiej zawartości MgO wykazują wytrzymałość na ściskanie i rozrywanie $2 \div 3$ razy większą w porównaniu z zaprawami przygotowanymi z wapna hydratyzowanego. Współczynnik wodowapienny ustala się w drodze prób.

Przy badaniu wapna mielonego niegaszonego, przed przygotowaniem prób z plastycznej zaprawy o składzie wapno : piasek = $1 : 3$, dodatek wody ustala się przez określenie normalnej gęstości ciasta (według normy radzieckiej GOST 5803-51). Na szkle wykonuje się placki o średnicy $7 \div 8$ cm, grubości około 1 cm każdy przy zastosowaniu innego stosunku wody do wapna.

Zaczynamy od stosunku wody do wapna $0,6$, a każdy następny placek o stosunku wody do wapna o $0,1$ wyższym.

Po upływie 24 godzin stwierdza się ich stan na podstawie oględzin. Za normalną gęstość ciasta wapiennego uważa się gęstość otrzymaną przy minimalnym dodatku wody, przy którym placki nie dają spękań powstających na skutek nierównomiernej zmiany objętości.

Optymalny współczynnik wodowapienny powinien uwzględniać odpowiednio efekt cieplny wywołany hydratacją tlenku wapnia. Przy zbyt niskim współczynniku wodowapiennym, stwardniała zaprawa może rozsypać się wskutek niedoboru wody, powodującego spadek zdolności wiążącej wodorotlenku wapnia. Mniejsza zawartość wody w zaprawie daje efekt cieplny odpowiednio wyższy i odparowanie wilgoci nieco większe.

We wszystkich wypadkach, kiedy zachodzi możliwość strat wody w czasie wiązania, należy przeciwdziałać temu odpowiednimi zabiegami na przykład przez opryskiwanie wodą podłoża lub materiału ściągającego wilgoć. Zimą, ze względu na wykonywanie prac w niskich temperaturach, konieczne jest stosowanie mniejszego współczynnika wodowapiennego.

Przy zbyt wysokim dodatku wody, zmiana objętości w wyniku hydratacji wodorotlenku wapnia i powolne odparowywanie wody — powodują, że otrzymany stwardniały materiał jest silnie porowaty, posiada zmniejszoną wytrzymałość mechaniczną i znacznie dłużej schnie.

Nierównomierne zmiany objętości zapraw z przygotowanych mieszanek zawierających niegaszone mielone wapno, można usunąć przez:

1. Dobór właściwego współczynnika wodowapiennego i zabezpieczenie zaprawy przed wzrostem temperatury, powyżej punktu wrzenia wody.
2. Wystarczająco drobny przemiał wapna.
3. Odpowiednie przeprowadzenie procesów mieszania zapraw.
4. Wprowadzenie do zapraw elektrolitów.
5. Schudzenie zapraw i betonów.

Małe ilości wody i szybkie odprowadzenie ciepła pozwalają ograniczyć destruktywne zwiększenie objętości gaszącego się wapna. Przemiał powinien być możliwie drobny; cząstki drobno zmielonego wapna, o wielkości zgodnej z obowiązującą normą, rozproszony w masie zaprawy nie powodują szkodliwych zmian objętości twardniejącego materiału na skutek, przebiegu procesu hydratacji.

Niemniej ważną rolę przy stosowaniu mielonego niegaszonego wapna, odgrywa sposób wymieszania zaprawy. Wybór odpowiedniego mieszania — krótkiego lub dłuższego (powyżej 5 min.), jednorazowego lub dwukrotnego z przerwą po pierwszym mieszaniu — dokonywany jest w drodze prób i pozwala prawie całkowicie usunąć nierównomierność zmian objętości.

Jako elektrolity usuwające nierównomierność zmian objętości w procesie twardnienia mogą być stosowane: kwas siarkowy i jego sole (gips, siarczan żelaza, siarczan miedzi). Badania wykazały, że dodatek $3 \div 5\%$ gipsu do wapna powoduje, poza opóźnieniem procesu hydratacji, znaczne zmniejszenie rozszerzalności objętościowej (przy gaszeniu małymi ilościami wody), przy czym wytrzymałość zapraw wzrasta $1,5 \div 2$ razy.

Przez wprowadzenie dodatków schudzających, obniżamy w zaprawie zawartość niegaszonego wapna, a tym samym zmniejszamy możliwości nierównomiernych zmian przy twardnieniu.

Przez stosowanie do zapraw i betonów wapna mielonego niegaszonego, okres wiązania można przyspieszać i zwalniać.

Przyspieszenie uzyskuje się przez zmniejszenie współczynnika wodowapiennego i wprowadzenia takich dodatków-przyspieszaczy, jak kwas solny, chlorek wapnia, chlorek sodu itp. Smirnow — w czasopiśmie „Promyslnost' Stroitielnych Materiałow“ — podkreśla dodatni wpływ mielonego niegaszonego wapna z dodatkiem kwasu solnego na własności betonu. Korzyść objawia się nie tylko wzrostem szybkości twardnienia, ale i spotęgowaniem w krótkim czasie efektu cieplnego (egzotermiczna reakcja neutralizacji kwasu), posiadającego ogromne znaczenie praktyczne a mianowicie przyspieszenie rozszalowania budowli, intensyfikacja odparowania wyrobów betonowych, zwiększenie wpływu chlorku wapnia w czasie betonowania w niskich temperaturach. Uzyskane w tych warunkach betony posiadają wytrzymałości znacznie wyższe niż zwykłe.

Zwolnienie wiązania następuje przy: zwiększeniu współczynnika wodowapiennego, obniżeniu temperatury mieszaniny, przedłużeniu okresu mieszania i wprowadzeniu dodatków-opóźniaczy, jak gips, kwas siarkowy i inne.

Bardzo poważną zaletą stosowania mielonego niegaszonego wapna jest usunięcie procesu gaszenia w miejscu jego użytkowania. Pozwala to na uniknięcie dużych strat, wynikających z odrzucania części nielasujących się w postaci przepałów, niedopałów i żużla z paliwa, które nie są bezużytecznym balastem, a — przeciwnie — mogą służyć jako dodatek schudzający. Przy stosowaniu niegaszonego wapna mielonego, wymienione części pozostają i w postaci drobno mielonej wchodzi w skład zapraw, polepszając ich jakość dzięki swym hydraulicznym własnościom. Równocześnie — jak podaje Grigoriew — w stanie drobnomielonym przyspieszają one proces krystalizacji uwodnionych związków wapnia.

Straty w procesie gaszenia wapna metodą dółowania dochodzą nawet do 30% wagi wapna palonego.

Stosowanie wapna Smirnowa, pozwala uzyskać oszczędność z tytułu zmniejszenia robocizny i znacznego uproszczenia sposobu jego używania.

Na niekorzyść wapna Smirnowa przemawiają trudności przy jego przechowywaniu i magazynowaniu, spowodowane wysoką aktywnością drobnych cząstek tlenku wapnia, które — wiążąc wilgoć z powietrza — przechodzą w wodorotlenek. Proces ten, przy braku szczelnego zabezpieczenia przed wilgocią, przebiega bardzo szybko i powoduje znaczne zmniejszenie energii wywiązującej się w procesie wiązania przy użytkowaniu. Równocześnie przy zachodzącym procesie hydratacji, opakowania papierowe ulegają zniszczeniu, co jest przyczyną nowych strat (rozsypywania) i co ułatwia dalszą przedwczesną hydratację.

Wapno mielone niegaszone przechowywane w zwykłych potrójnych workach ulega już po kilku dniach hydratacji. Poza tym wchodzi tu jeszcze w grę — lecz już jako dalsze następstwo — proces karbonizacji powstałego wodorotlenku, co jednak następuje bardzo powoli i nie ma większego znaczenia.

Poza tym pewnym utrudnieniem przy stosowaniu wapna Smirnowa jest stosunkowo prędką utrata przez nie plastyczności, spowodowana szybkim twardnieniem zapraw, co pociąga za sobą konieczność spiesznego wyrabiania zapraw na budowie. Ta własność cechuje jednak przede wszystkim wapna o wysokiej zawartości tlenku wapnia i małej zawartości tlenku magnezu. Utrata plastyczności zachodzi na skutek szybkiego przebiegu procesów wiązania wody i jej odparowywania wywołanego znacznym podnoszeniem się temperatury. Wapna magnezjowe i chude (hydrauliczne) wiążą się i twardnieją znacznie wolniej.

Możliwości stosowania wapna Smirnowa są bardzo szerokie. Poza zaprawami i cementami zastępczymi, otrzymywanymi przez wspólny przemiał wapna palonego w kawałkach z różnymi dodatkami mineralnymi, przeważnie odpadami przemysłowymi jak żużel, popiół i inne — stosuje się wapno mielone, niegaszone do produkcji sztucznych, niewypalanych kamieni i do betonów.

Wspólny przemiał wapna z hydraulicznymi dodatkami, jak wykazała dotychczasowa praktyka w Związku Radzieckim, daje — poza zwiększeniem wytrzymałości gotowych produktów — znaczne polepszenie wskaźników techniczno-ekonomicznych produkcji wapna.

Sztuczne, niewypalone kamienie stanowią materiał budowlany szczególnie cenny wobec niedoboru cegły. Szybki, nieskomplikowany proces produkcji i jakość tego materiału decydują o praktycznych możliwościach stosowania niewypalanych, prefabrykowanych elementów budowlanych. Zastosowanie mielonego niegaszonego wapna zwiększyło te możliwości.

Zastąpienie wapna gaszonego — przy produkcji materiałów silikatowych — mielonym wapnem niegaszonym, daje poważne korzyści i usprawnia technologię procesu. Dzięki wprowadzeniu niegaszonego wapna uzyskuje się szybszy przebieg procesu wiązania w autoklawach, oszczędność paliwa wskutek wykorzystania ciepła gaszenia wapna, „nieosiadanie“ piasku w wyrobach, które nie tracą żadnej formy. Uzyskuje się również wzrost wytrzymałości gotowych wyrobów, wyeliminowanie osobnego gaszenia i urządzeń do tego celu służących.

Przy materiałach piano-silikatowych, uzyskiwanych przez zmieszanie zaczynu wapienno-piaskowego (stosunek: wapno:piasek — 1:4÷6) z pianą w autoklawach pianowych, stosuje się wapno o niskiej zawartości tlenku magnezu, wysoko egzotermiczne, które zwiększa wytrzymałość wyrobów.

Dalszym przykładem zastosowania mielonego niegaszonego wapna mogą być wapienne, karbonizowane materiały budowlane, produkowane jako bloki do wypełniania ścian oraz jako płyty okładzinowe.

Ze zwykłego cementu i ostrego, kanciastego wypełniacza, stosując dodatek niegaszonego mielonego wapna i kwasu solnego, wyprodukował Smirnow dostatecznie trwałe kamienie młyńskie. Dalsze doświadczenia pozwoliły na udoskonalenie tego materiału i zastosowanie go w budownictwie jako nowego gatunku betonu.

Z gliny i mielonego niegaszonego wapna można produkować niewypalaną cegłę lub bloki, nierozpuszczalne w wodzie, nadające się do budowy małych zabudowań wiejskich.

Bezcementowe bloki żużlowe, do produkcji których zamiast cementu używano jako materiału wiążącego i aktywatora niegaszone mielone wapno — zastosowano zarówno do wypełniania ścian działowych jak i przy budowie niewysokich ścian nośnych. — Posiadają one, jak dotychczas stwierdzono, dostateczną trwałość i nie wykazują braku odporności na wpływy atmosferyczne.

Równocześnie wapno niegaszone jest przy produkcji elementów żużlowych czynnikiem obniżającym zużycie pary stosowanej do hartowania. Każda tona wapna, jak podają technolodzy Krasnoturiańskiego Zjednoczenia Budowlanego, obniża zużycie pary o 250÷400 kg.

Znaczne skrócenie czasu wiązania i twardnienia zapraw przygotowanych z wapna niegaszonego, daje możliwość stosowania ich zamiast

zapraw gipsowych. Mieszane zaprawy wapienno-gipsowe posiadają w porównaniu z gipsowymi cały szereg zalet. Dodatek niegaszonego wapna skraca czas wiązania, zwiększa wytrzymałość mechaniczną i odporność na działanie mrozu i wody, zmniejsza korozję zbrojenia i wypaczanie przy wysychaniu.

Wapno Smirnowa pozwoliło na opracowanie nowego sposobu otrzymywania emulsji bitumicznych rozpuszczalnych w wodzie. Wykonane na tych emulsjach betony, zaprawy i płyty są cennym materiałem budowlanym o dużej odporności na działanie wody.

Ciekawym przykładem zastosowania mielonego wapna niegaszonego są szalunki termicznie aktywne przy betonach. Przy betonowaniu w okresie zimowym, tam gdzie zastosowanie ogrzewania elektrycznego jest niemożliwe, używa się mielonego wapna niegaszonego zmieszanego z wiórami, jako zasyпки do szalunków i wykorzystuje się ciepło przebiegającego procesu hydratacji do ocieplania betonu.

Duże zalety i szerokie możliwości zastosowania wapna Smirnowa spowodowały, że znaczenie jego jako materiału budowlanego wzrasta coraz dalej. Jego przewaga nad wapnem gaszonym jest bezsporna, a jego produkcja i zastosowanie nabrało dużego znaczenia w Związku Radzieckim. Materiał ten stanowi tam poważną pozycję w walce o wysokojakościowe tworzywa budowlane, obniżenie kosztów produkcji i o przyspieszenie tempa budownictwa. Akcja rozpowszechnienia produkcji nowego rodzaju wapna oraz wprowadzenie nowych, postępowych metod stosowania tego materiału w budownictwie, prowadzona jest w Związku Radzieckim na szeroką skalę.

Inżynier Popko na łamach czasopisma „Promyszlennost' Stroitelnykh Materiałow” podaje, że w Krasnoturiańskim Zjednoczeniu Budowlanym, w ciągu dwóch lat od chwili rozpoczęcia produkcji i stosowania wapna Smirnowa, zaniechano całkowicie używania wapna gaszonego to jest ciasta wapiennego i hydratu. Ostatni dziesięć lat pozwolił Zjednoczeniu uzyskać poważne doświadczenia w produkcji i stosowaniu niegaszonego wapna mielonego.

W ostatnim okresie czasu kombinat Zjednoczenia wyprodukował tysiące ton mielonego niegaszonego wapna, cementu wapienno-żużlowego, wapiennych zapraw murarskich i sztukatorskich oraz gotowych elementów prefabrykowanych.

Do przemiału używano wapno o stosunkowo wysokiej zawartości niedopału, w poszczególnych okresach czasu nawet wapno niskogatunkowe, wypalane z wapieni o małej zawartości węgla wapnia i magnezu. Przemiał wapna, bądź też wapna wspólnie z innymi materiałami jak żużel, gips, zwietrzały piaskowiec, wykonywano w młynach z separatorami, przy czym wilgotne dodatki podsuszano przedtem w suszarniach bębnowych. Obawy o równomierny przemiał przy mieleniu mieszanin zostały przekreślone dzięki uzyskaniu w praktyce w pełni zadawalających wyników.

W latach 1945—1946 wykonano z niegaszonego wapna mielonego i żużla około 1 000 000 bloków, które zużyto do budowy domów. Produkcja została przerwana celem praktycznego zbadania trwałości i odporności bloków na wpływy atmosferyczne. Dotychczasowe jednak obserwacje nie dają powodów do zastrzeżeń. Stwierdzono praktycznie, że otrzymywanie zapraw o wytrzymałości na ściskanie powyżej 15 kg na cm², przy zastosowaniu wapna Smirnowa bez dodatku cementu, jest całkowicie możliwe.

Wprowadzenie mielonego niegaszonego wapna do zapraw o wysokiej wytrzymałości dało możliwość częściowego, a w połączeniu z cementem wapienno-żużlowym — całkowitego zastąpienia cementów klinkrowych. Zjednoczenie Krasnoturiańskie, dzięki wprowadzeniu produkcji cementów wapienno-żużlowych, zaoszczędziło w ostatnim czasie około 15 000 ton wysokogatunkowego cementu klinkrowego.

Do produkcji cementu wapienno-żużlowego używano 75% granulowanego żużla, 20% mielonego wapna niegaszonego i 5% gipsu. Proces produkcji cementu wapienno-żużlowego przy zastosowaniu mielonego, niegaszonego wapna jest uproszczony dzięki usunięciu pracochłonnego procesu gaszenia.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przy projektowaniu zakładu produkcji cementu wapienno-żużlowego początkowo przewidywano budowę specjalnego oddziału gaszenia wapna, z mechanicznymi hydratorami, ale po przeprowadzeniu pierwszych prób z mielonym niegaszonym wapnem zrezygnowano z budowy tego oddziału. Poza względami ekonomicznymi weszły tu w grę i względy jakościowe, bowiem cement z niegaszonym wapnem wykazywał większą wytrzymałość niż cement z hydratami. Pierwszy po 7 dniach posiadał wytrzymałość na ściskanie 130,5 kg/cm², po 28 dniach — 189 kg/cm², drugi — 125,5 kg/cm² i 177 kg/cm².

W kombinacie Krasnoturiańskim uruchomiono produkcję suchej zaprawy tynkowej. W młynach kulowych przemielano piaskowiec z wapnem mielonym w stosunku wagowym 4 : 1. Zastosowanie tej zaprawy polepszyło jakość powierzchni tynkowanych.

Doświadczenia Krasnoturiańskiego Zjednoczenia w pełni wykazały celowość przejścia na produkcję mielonego niegaszonego wapna i szerokiego jego zastosowania na budowach.

Do produkcji wapna Smirnowa mogą być stosowane wszystkie typy i gatunki zwykłego wapna budowlanego w kawałkach, objętego normą radziecką GOST 1174-51. W Polsce typom tym a mianowicie:

- a) niskomagnezjowym o zawartości maks. 5% tlenku magnezu, odpowiada wapno wapienowe,
- b) magnezjowym o zawartości 5÷20% tlenku magnezu i dolomitowym o zawartości 20÷41% tlenku magnezu — odpowiada wapno magnezjowe.

Poza tym do produkcji mielonego wapna niegaszonego można stosować wapno hydrauliczne o zawartości 8÷20% domieszek ilastych.

Szybkość i temperatura gaszenia wapna jest dla produkcji mielonego niegaszonego wapna bez znaczenia.

Wapno palone w kawałkach, przeznaczone do produkcji wapna Smirnowa, należy przechowywać w szczelnych pomieszczeniach, zabezpieczających je przed hydratacją. Najlepiej świeżo wypalone wapno wprost z pieca kierować do przemiału. Należy podkreślić, że ze względu na wyższą wytrzymałość mechaniczną i wolniejszy przebieg wiązania lepsze są wapna magnezjowe. Wytrzymałość zapraw wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tlenku magnezu. To samo zresztą dzieje się w zaprawach przygotowanych z ciasta wapiennego i z wapna hydratyzowanego.

Z wapna kierowanego do młynów nie należy odsortowywać niedopałów, przepałów, żużla i popiołu, gdyż — jak już wyżej wspomniano — są one domieszkami korzystnymi.

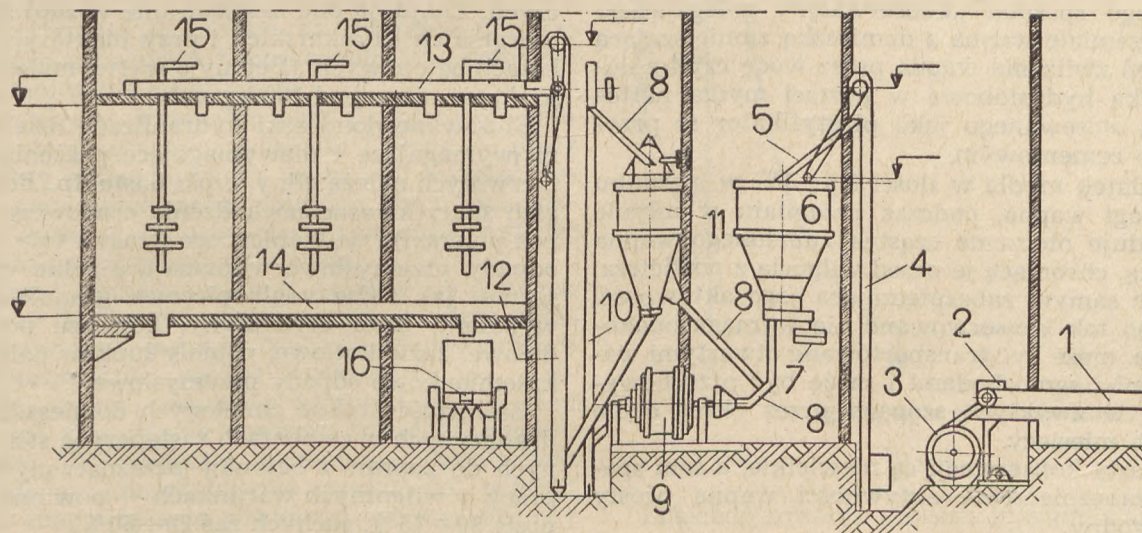
W Związku Radzieckim zostały opracowane przez Biuro Projektów „Ministroydormasz“ 2 typowe urządzenia do produkcji wapna Smirnowa o wydajności rocznej 6 000 i 13 000 ton, przy pracy na dwie zmiany. Urządzenia te umożliwiają również produkcję trójskładnikowych cementów „zastępczych“.

Cały proces produkcji obejmuje w zasadzie 2 operacje: wstępne kruszenie i mielenie. Zaprojektowane przemiałownie, zgodnie z obowiązującymi przepisami służby bezpieczeństwa i higieny pracy, posiadają urządzenia zabezpieczające obsługę przed szkodliwym działaniem drobnego pyłu wapiennego na błony śluzowe. Urządzenia nietypowe, przystosowane do produkcji mielonego niegaszonego wapna muszą przed dopuszczeniem ich do ruchu otrzymać odpowiednie urządzenia klimatyczne. W wypadku stosowania wilgotnych dodatków konieczne jest zainstalowanie urządzeń suszących.

Przy produkcji cementu wapienno-żużlowego konstrukcja zbiornika umożliwia oddzielne przechowywanie wapna, żużla i gipsu, które podajnikami talerzowymi (7) dozują się do młyna kulowego (9). Za pomocą rury zsykowej (8) elewatora (10) wapno dostaje się do separatora powietrznego (11), który umożliwia regulowanie przemiału. Czastki dostatecznie drobne spadają do elewatora (12), który podaje je na taśmę (13) dostarczającą materiał do składu. Czastki za duże wracają rurą zsykową (8) do młyna. Ze składu ślimakiem (14) podaje się zmielone wapno do mechanicznej pakowaczki, która ładuje je do worków lub kontenerów. Celem usuwania zawisania i ubijania się wapna — są zainstalowane w składach mechaniczne mieszałki (15).

Składy na mielone niegaszone wapno powinny być suche, szczelne, z podłogą betonową umieszczoną co najmniej 0,5 m nad ziemią. Załadunek wapna mielonego powinien odbywać się wyłącznie mechanicznie, bez szkodliwego dla obsługi rozpylania.

Urządzenia typowe o wydajności 13 500 t/rok posiadają zamiast jednokomorowego młyna kulowego z separatorem — młyn rurowy dwukomorowy o wydajności 2,8 t/godz. i tym różnią



Rys. 1

Przebieg produkcji w urządzeniu typowym o wydajności 6 000 t/rok. (rys. 1) przedstawia się następująco¹⁾: kawałkowe wapno jest dostarczane transporterem (1) albo wózkami ze składu lub z pieców do kruszarki (3), przed któ-

się od urządzenia wyżej opisanego. Przy pracy na trzy zmiany wydajność urządzeń zwiększa się z 6 000 na 8 000 ton/rok i z 13 500 na 19 000 t/rok.

W kombinacie produkcyjnym Krasnoturiańskiego Zjednoczenia Budowlanego dokonuje się przemiału w urządzeniu nietypowym. Używa

¹⁾ Instrukcja po przygotowaniu i primienieniu młotoj, niegaszonej izwiesti w stroitielstwie (I-112-51).

się młyna kulowego o średnicy 1,8 m, długości 4 m, z ładunkiem kul o wadze 16,5 ton. Wydajność młyna przy produkcji cementu wapienno-żużlowego wynosi 3,9 ton/godz. przy produkcji wapna Smirnowa 5,6 ton/godz. Wstępne rozdrobnienie odbywa się w kruszarkach młotkowych, suszenie wilgotnych dodatków — w suszarni bębnowej.

Wytrzymałość na ściskanie zapraw przygotowanych z wapna mielonego wyrażona w kg/cm^2 określa gatunek (markę) wapna. Norma GOST 5308-51 podaje dla wapna palonego mielonego 4 marki: „4“, „10“, „25“ i „50“. Oznaczenie marki przeprowadza się przez zbadanie wytrzymałości na ściskanie sześcianów przygotowanych z zaprawy (o stosunku wapno : piasek — 1 : 3) po 28 dniach przechowywania.

Wspomniana norma określa także stopień przemiału wapna Smirnowa — 85% wapna powinno przechodzić przez sito o prześwicie oczka 0,085 mm (4900 oczek/ cm^2), a 100% — przez sito o prześwicie oczka 0,21 mm (900 oczek/ cm^2).

Instrukcja radziecka o przygotowaniu i stosowaniu wapna Smirnowa podaje, że należy je pakować i transportować w workach papierowych smołowanych lub w hermetycznych kontenerach. Te ostatnie powinny być przystosowane do mechanicznego załadunku i rozładunku oraz do podnoszenia mechanicznymi dźwigami.

Ogólny czas przechowywania wapna po wyjściu z pieców do momentu zużycia — nie powinien przekraczać 30 dni. Czas przechowywania w workach papierowych smołowanych — nie powinien przekraczać 10 dni dla wapna wapienowego i magnezjowego, a 20 dni — dla wapna dolomitowego i hydraulicznego.

Konieczność zabezpieczenia mielonego wapna niegaszonego przed hydratacją doprowadziła do odkrycia w Związku Radzieckim nowego, specjalnego sposobu „konserwacji“, polegającego na przemiale wapna z domieszką zmniejszającą stopień zwilżania wapna przez wodę czyli z domieszką hydrofobową w postaci mydła naftowego, stosowanego jako plastyfikator w przemyśle cementowym.

Dodatek mydła w ilości 0,5÷1% w stosunku do wagi wapna, podczas przemiału w młynie powoduje otoczenie cząstek zmielonego wapna błoną, chroniącą je przed wilgocią z powietrza, a tym samym zabezpieczającą jego aktywność. Wapno tak konserwowane nie wymaga opakowania, może być transportowane otwartymi wagonami i samochodami i może być przechowywane w zwykłych szopach przez okres około trzech miesięcy.

Koszty konserwacji są niewielkie, a sam sposób zabezpieczenia aktywności wapna prosty i wygodny.

Ujemną stroną konserwacji jest konieczność stosowania specjalnego piasku potrzebnego do dokładnego „zdekonserwowania“ wapna. Piasek nie może być zbyt drobny i nie może zawierać większych ilości składników gliniastych. Dokładność „zdekonserwowania“ ma oczywiście decydujący wpływ na aktywność wapna, od której zależy wytrzymałość mechaniczna materiałów.

Na tle wyżej podanych uwag o zabezpieczeniu mielonego, niegaszonego wapna przy magazynowaniu i transporcie — charakterystyczna jest wypowiedź wymienionego wyżej inż. Popko, który na podstawie kilkuletniej praktyki stwierdza, że konieczność specjalnego zabezpieczenia mielonego niegaszonego wapna nie jest dostatecznie uzasadniona.

W Krasnoturiańskim Zjednoczeniu Budowlanym zdarzały się wypadki kilkumiesięcznego przechowywania oraz transportowania tego wapna bez specjalnych środków zabezpieczających przed hydratacją; jedynie chroniono je przed opadami. Nie zachodziły przy tym jakiegokolwiek istotne zmiany. Tylko cienka zewnętrzna warstwa przeobrażała się w hydrat na skutek pochłaniania wilgoci z powietrza. Nie miało to jednak większego znaczenia i tylko bardzo nieznacznie wpływało na obniżenie efektu cieplnego przy używaniu tego wapna na budowie.

Kontrola przebiegu procesu produkcji mielonego wapna niegaszonego, suchych zapraw lub cementów zastępczych powinna obejmować:

1. Kontrolę kierowanego do młynów wapna w bryłach — próby pobiera się z partii 50-tonowych.
2. Kontrolę dozowania wapna i dodatków wprowadzanych do młyna — dwukrotnie w ciągu zmiany.
3. Kontrolę wilgotności dodatków — 4-krotnie w ciągu zmiany.
4. Kontrolę stopni przemiału gotowego produktu — 4-krotnie w ciągu zmiany.
5. Kontrolę szybkości gaszenia gotowego produktu — 2-krotnie w ciągu zmiany.

Przemiał wapna palonego łącznie z różnymi niedeficytowymi domieszkami hydraulicznymi, w Związku Radzieckim szeroko stosowany, daje gotowe produkty w postaci cementów zastępczych. Znajdują one zastosowanie w zaprawach murarskich i tynkarskich i przy niektórych robotach betonowych. (Betony o wytrzymałości na ściskanie niższej od 100 kg/cm^2).

Stosowane domieszki hydrauliczne dzielą się na wymagające i niewymagające prażenia. Do pierwszych należą gliny, łupki ilaste itp., do drugich skały kwaśne pochodzenia osadowego (łupki polerski) i wulkanicznego (trasy i tufy) oraz odpady przemysłowe wymagające tylko wysuszenia, jak żużle wielkopieczowe granulowane, wypalony złom ceramiczny, górnicze odpady dołowe, żużle kotłowe, popioły łupków palnych, krzemionkowe odpady przemysłowe.

Zawartość drobno zmielonych domieszek hydraulicznych w cementach zastępczych stosowanych do zapraw i betonów przeznaczonych do pracy w wilgotnych warunkach — powinna wynosić 50÷75%, suchych zaś 20÷50%.

Cement wapienno-żużłowy jest produkowany z mielonego, niegaszonego wapna (13÷30%), granulowanego żużla hutniczego (65÷86%) i gipsu (2÷5%), jego wytrzymałość na ściskanie waha się w granicach 50÷125 kg/cm^2 .

Badanie jakości cementu przy produkcji powinno odbywać się dwukrotnie w ciągu zmiany. Wszystkie składniki kierowane do produkcji muszą być dokładnie zbadane. Orzeczenie labo-

ratorium kontrolnego powinno podawać skład procentowy cementu, wytrzymałość na ściskanie w kg/cm^2 i stopień przemiału.

Wskazówki dotyczące stosowania mielonego wapna niegaszonego w zaprawach murarskich i tynkarskich na budowach w ZSRR zawiera specjalna instrukcja. Przy użytkowaniu czystego wapna mielonego niegaszonego do zapraw i betonów — muszą być bezwzględnie zachowane warunki, zapewniające równoczesny przebieg procesów gaszenia i wiązania, przy czym dla normalnego przebiegu konieczne jest utrzymanie w zaprawie dostatecznej ilości wody. Zaprawy powinny być po wymieszaniu szybko zużyte. Jakość zaprawy sprawdza się przed użyciem na budowie i to osobno dla każdej nowej partii wapna mielonego niegaszonego.

Warunki wykonania i przechowywania próbek jak również stan powierzchni, na które kładzie się zaprawy, powinny odpowiadać rzeczywistym warunkom wykonywania robót. Przy badaniach zaprawy murarskiej wykonuje się próbne mury i po pięciu dniach przeprowadza się dokładne wzrokowe badanie ich stanu. Dla kontroli wytrzymałości zaprawy wykonuje się badania kontrolne najmniej sześciu kostek dla każdego 100 m^3 zaprawy. Przy ujemnych wynikach, próby muszą być powtórzone, przy czym zmienia się skład, sposób wykonania i współczynnik wodopienny.

Zaprawy wapienne z mielonym niegaszonym wapnem mogą zawierać domieszki gliny lub cementu. Wytrzymałość ich na ściskanie po 28 dniach wynosi $4 \text{ kg}/\text{cm}^2$, po 3÷6 miesiącach $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$. Stosuje się do nich dodatek plastyfikatorów organicznych. W zaprawach mieszanych — cement : wapno : gips — zawartość niegaszonego mielonego wapna w stosunku do jednej objętości cementu waha się w granicach 0,1÷1,5.

Wytrzymałość zapraw na ściskanie (marka) jest ściśle związana z marką cementu i waha się w granicach 4÷100 kg/cm^2 .

W okresie zimowym, przy przygotowywaniu zapraw z ogrzonym piaskiem i wodą — efekt cieplny gaszenia wapna może być uwzględniony przy ogrzewaniu zaprawy. Przy murowaniu cegłą w okresie suszy konieczne jest jej zwilżanie przez polanie wodą.

Przed przygotowaniem zapraw tynkowych należy dla każdej partii wapna, każdego składu zaprawy i rodzaju tynkowanej powierzchni przeprowadzać próbne tynkowania — najmniej dwóch odcinków ściany o powierzchni $0,5 \text{ m}^2$. Obserwacje powinny trwać conajmniej 5 dni. W wypadku uzyskania negatywnych wyników (nieprzyleganie tynku do podłoża oraz niepowiązanie wzajemne warstw zaprawy badane przez ostukiwanie lekkim młotkiem o wadze 200 g, odpryski, szczeliny, wzdęcia, osypywanie się tynku) konieczne jest powtórzenie prób przy zmienionych warunkach wykonania.

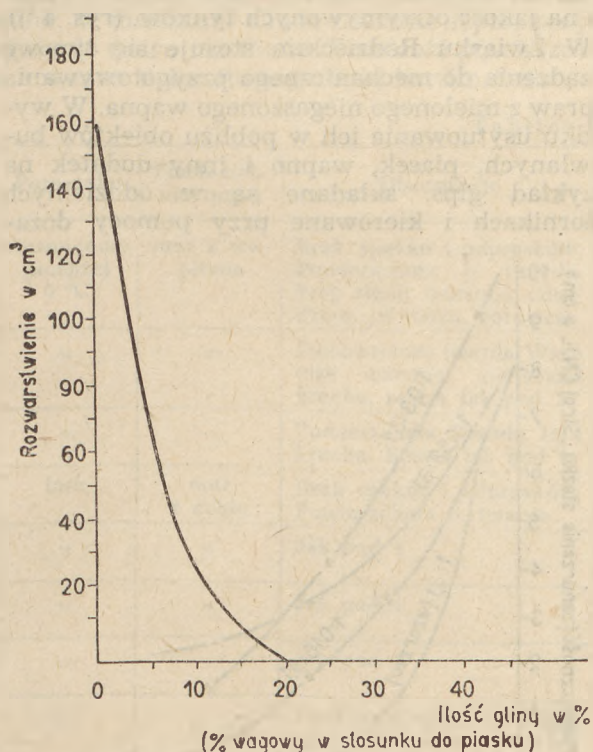
Skład zapraw do tynkowania wewnętrznego z wapnem małymagnezowym II gatunku według normy GOST 1741-51, przedstawia się następująco:

1. Wapno : glina : piasek — 1 : 1÷0,65 : 7÷3
2. Wapno : gips : piasek — 1 : 0,3 : 3÷4
3. Wapno : glina : gips : piasek — 0,5 : 0,25 : 0,3 : 3÷4
4. Wapno : cement : piasek — 1 : 0,5 : 3÷4
5. Wapno : piasek — 1 : 2÷5

Dla polepszenia ciekłości zaprawy można stosować plastyfikatory. Przyspieszenie procesów hydratacji wapna w warstwie tynku i obniżenie temperatury zamarzania zaprawy uzyskuje się przez stosowanie dodatków w postaci kwasu solnego, chlorku wapnia, soli kuchennej i innych, w ilości do 2% wagowych. Nakładanie zaprawy na tynkowane powierzchnie może odbywać się ręcznie lub mechanicznie. Ponieważ czas wiązania zapraw jest krótki, należy warstwę tynku nakładać jednorazowo — przy grubości 25÷30 mm.

Inż. Rogalski w czasopiśmie „Stroitielnaja Promyslennost” podaje, że przy mechanicznym narzucaniu zaprawy na ściany przed momentem osiągnięcia przez nią maksymalnej temperatury — uzyskuje się tynki wysokiej jakości, które wiążą bardzo szybko i twardnieją po upływie 1÷2 godzin.

W niekorzystnych warunkach atmosferycznych, wilgotność tynku na ścianie z cegły wynosiła 1%, a na ścianie drewnianej 10%.



Rys. 2

Zmechanizowanie procesu przygotowania zapraw i wykonywania prac tynkarskich w wysokim stopniu usprawnia i przyspiesza pracę na budowach. Przy mechanicznym narzucaniu zaprawy na ściany stosuje się pneumatyczny dozator — przenośnik DTG i uniwersalny rozpylacz UFS-2 konstrukcji inż. Surzamienko. Zaprawę transportuje się ze zbiornika rozdzielczego do rozpylacza rurociągiem, bez przeładunku. Konieczność transportu bez przeładunku podyk-

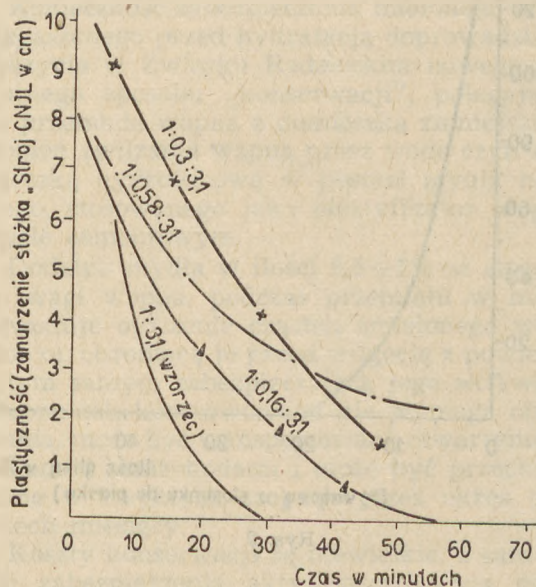
towana jest szybkim przebiegiem procesu twarwienia zaprawy. Badanie mechanicznego transportowania zapraw wykonane doświadczalnie z mieszankami o składzie wapno : glina : piasek i wapno : piasek.

Przy transporcie zapraw pozbawionych gliny powstawał zator uniemożliwiający przepompowywanie rurociągiem. Rozwarstwienie tej zaprawy wynosiło 165 cm³. Stwierdzono, że dodanie gliny w postaci mlecza jako plastyfikatora — silnie wpływa na rozwarstwienie. Tylko zaprawy o rozwarstwieniu mniejszym od 50 cm³ zapewniają ciągły transport. Na wykresie (rys. 2) przedstawiono wpływ dodatków gliny na rozwarstwienie zapraw.

Na skutek właściwości szybkiego wiązania wapna mielonego niegaszonego — plastyczność zapraw również ulega szybkiej zmianie. Zależność plastyczności zapraw od czasu — mierzona zanurzeniem stożka „Stroj CNIL“ — przedstawiono na rysunku 3²⁾. Z wykresu wynika, że bez dodatku gliny, która zmniejsza intensywność utraty plastyczności zaprawy — transport byłby niemożliwy.

Stwierdzono, że dodatek gliny nie tylko zabezpiecza na pewien okres czasu niezbędną plastyczność zaprawy, lecz również przedłuża czas osiągnięcia maksymalnej temperatury, co wpływa na jakość otrzymywanych tynków. (rys. 4²⁾).

W Związku Radzieckim stosuje się typowe urządzenia do mechanicznego przygotowywania zapraw z mielonego niegaszonego wapna. W wypadku usytuowania ich w pobliżu obiektów budowlanych, piasek, wapno i inny dodatek na przykład gips, składane są w oddzielnych zbiornikach i kierowane przy pomocy doza-



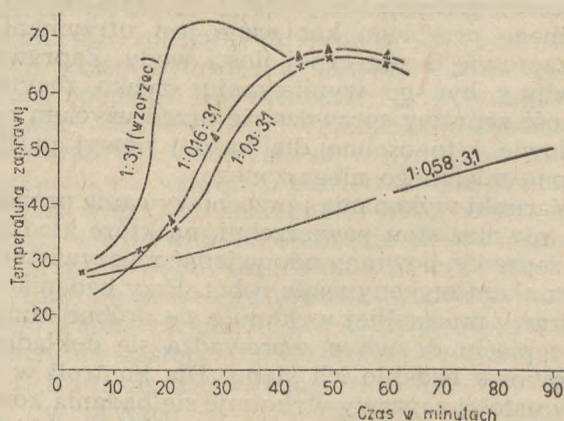
Rys. 3

torów do zamkniętego koryta, skąd podawane są do mieszarki. Równocześnie do mieszarki doprowadzona jest glina zarobiona z wodą (zawiesina gliny). Po wymieszaniu zaprawa

²⁾ 'Stroitel'naja Promyszlenność' — J. Rogalski „Primienienie mołotoj niegaszonoj izwiesti w sztukaturnych rabotach“.

dostaje się do zbiornika rozdzielczego, skąd transportowana jest na miejsce zużytkowania.

Jeżeli obiekty budowlane oddalone są od miejsca przygotowywania zapraw — wówczas ze względu na szybkie wiązanie i twarwienie zapraw, urządzenie do mieszania instaluje się przy budowanych obiektach. W urządzeniach centralnych przygotowuje się tylko glinowo-piaskową część zaprawy, resztę dodatku wsypuje się do mieszalników.



Rys. 4

Wapno Smirnowa dotychczas w Polsce nie znalazło zastosowania i nie przeprowadzono na większą skalę prób jego produkcji i użytkowania.

Przemysł wapienniczy produkuje wprawdzie wapno mielone niegaszone o przemiele odpowiadającym warunkom przewidzianym dla wapna Smirnowa, ale jest ono zużywane wyłącznie przez przemysł silikatowy do produkcji cegły piaskowo-wapiennej.

Należy zaznaczyć, że do produkcji tego wapna stosuje się wapno specjalnie wyrabiane, bez zanieczyszczeń oraz niedopałów i przepałów — co przy produkcji wapna Smirnowa byłoby zbędne.

Polski przemysł wapienniczy planuje rozpoczęcie produkcji niegaszonego wapna mielonego do celów budowlanych w r. 1954. Uruchomienie produkcji przewidziano w zakładzie posiadającym dość pokaźne złoża wapienia zdolomityzowanego, które ze względu na jakość sprawiają trudność przy eksploatacji górniczej. Wapień ten, jak wykazują doświadczenia radzieckie, stanowić będzie dobry surowiec do produkcji niegaszonego wapna mielonego do celów budowlanych. Równocześnie pozwoli to zakładowi na prowadzenie racjonalnej eksploatacji górniczej i lepsze wykorzystanie surowca, co nie pozostanie bez wpływu na kształtowanie się wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Należy zaznaczyć, że w przemyśle naszym jest więcej zakładów posiadających podobną sytuację surowcową.

Do przemiału wapna przeznaczono młyn kulowy Kruppa z separatorem powietrznym, używany dotychczas do produkcji mączki kamiennej.

Dla wstępnego zorientowania się w praktycznym stosowaniu mielonego niegaszonego wapna do prac murarskich, przeprowadzono w za-

kładzie wapienniczym w Piechcinie próby tynkowania na niedużych powierzchniach murów. Próby miały na celu dokonanie obserwacji wzrokowych zachowania się tynków pod wpływem działań atmosferycznych i czasu. Wyniki przeprowadzonych obserwacji zestawiono w tablicy I. Dla tynków oznaczonych numerami 1—3 przeprowadzono obserwacje w ciągu dwóch lat, dla tynków — 4—10 w ciągu półtora roku, tynki 11—13 badano w ciągu jednego roku. Tynki 1—3 wykonano na starym murze z kamienia wapiennego, pozostałe — na murze z cegły.

Do zapraw użyto wapno dolomitowe uzyskane przez wypalenie w piecu kręgowym dolomitu górnośląskiego i normalne wapno palone uzyskane z wapienia piechcińskiego. Skład chemiczny użytego wapna był następujący:

1. Wapno dolomitowe:

straty żarowe	2,2%
SiO ₂ og	0,3%
R ₂ O ₃	2,3%
CaO	58,0%
MgO	36,2%
SO ₃	0,5%

2. Wapno zwykłe (wapniowe):

straty żar.	2,6%
SiO ₂ og	1,6%
R ₂ O ₃	0,7%
CaO	92,8%
MgO	2,5%
SO ₃	—

Przemiału dokonano w młynie kulowym z separatorem powietrznym. Analiza sitowa wykazała co następuje:

1. Wapno dolomitowe — pozostałość na sicie:

1600 oczek/cm ²	— 2,04%
4900 „ „	— 8,58%

2. Wapno wapniowe — pozostałość na sicie:

1600 oczek/cm ²	— 1,84%
4900 „ „	— 7,40%

Jako wypełniacza używano zwykłego piasku i kruszywa wapiennego o granulacji 0÷1,5 i 3÷5.

Powierzchnie pól tynkowanych wynosiły około 2 m². Do każdej przygotowanej na sucho mieszanki dodawano wody w ilości umożliwiającej otrzymanie zaczynu (papki) o konsystencji normalnie stosowanej przy tynkowaniu. Podczas mieszania zaprawa rozgrzewała się i w tym stanie nakładano ją na mur. Grubość nakładanego tynku wynosiła 1÷3 cm. Tynkowanie wykonywano poletkami. Przygotowywano jednorazowo taką ilość zaprawy, jaką murarz mógł wyrobić przed jej ostygnięciem. Starano się więc tynkować zaprawą „na ciepło“.

Orientacyjne doświadczenia wykazały, że tynki z wapna dolomitowego są lepsze i twardsze niż z wapna wapniowego. Poza tym stwierdzono, że mieszanki chude znacznie lepiej przylegają do muru niż tłuste. Twardość powierzchni z wapna dolomitowego była bardzo duża.

Tablica I.

L. p.	Składniki zaprawy	Stosunek objęt.	Skład chemiczny ³⁾	Pora roku	Powierzchnia tynku	Obserwacje
1.	Wapno dolomitowe Piasek	1:3	A	wiosna temp. powyżej 0 °C	mur z wapienia	Brak spękań i odprysków. Powierzchnia b. twarda. Przy ziemi warstwa odsadzona od muru, porowata.
2.	Wapno dolomitowe Kruszywo wapienne 0÷1,5	1:3	A	„	„	Powierzchnia twarda. Wnętrze warstwy miejscami kruche, reszta jak pod 1.
3.	Wapno dolomitowe Kruszywo wapienne 3÷5 mm	1:3	A	„	„	Powierzchnia twarda lecz krucha. Reszta jak pod 1.
4.	Wapno dolomitowe Piasek	1:3	A	lato	mur z cegły	Brak spękań i odprysków. Powierzchnia b. twarda.
5.	Wapno dolomitowe Piasek	1:4	A	„	„	Jak pod 4
6.	Wapno dolomitowe Piasek	1:5	A	„	„	Jak pod 4
7.	Wapno dolomitowe Piasek	1:6	A	„	„	Jak pod 4
8.	Wapno wapniowe Piasek	1:3	B	„	„	Tynk nie przylega do cegły, roluje się w stronę muru jak karton.
9.	Wapno wapniowe Piasek	1:5	B	„	„	Tynk przylega do muru. Powierzchnia miękka.
10.	Wapno wapniowe Piasek	1:6	B	„	„	Brak spękań i odprysków. Powierzchnia znacznie twardsza niż pod 9.
11.	Wapno dolomitowe Piasek	1:3	B	wiosna temp. — 3 °C	„	Włoskowane rysy, powierzchnia twarda.
12.	Wapno dolomitowe Piasek	1:4	B	„	„	Powierzchnia bez rysów i spękań, twarda.
13.	Wapno dolomitowe Piasek	1:5	B	„	„	Jak pod 12.

³⁾ patrz w tekście powyżej.

Z początkiem kwietnia br. przeprowadzono w Zakładach Przemysłu Wapienniczego w Piechcinie próbną tynkowanie budynku administracyjnego zbudowanego z prefabrykowanych elementów betonowych. Wschodni szczyt budynku otynkowano zaprawami sporządzonymi metodą Smirnowa z wapna zdolomityzowanego i z wapna wapniowego. Stosunek objętościowy wapna zdolomityzowanego do piasku wynosił 1 : 3; 1 : 4; i 1 : 5, a wapna wapniowego do piasku 1 : 5. Wszystkie wykonane tynki (poletka) nie wykazują jakichkolwiek wad.

Ostatnio w laboratorium wapienniczym Instytutu Technologii Krzemianów w Płazie rozpoczęto próby z wapnem Smirnowa. Badania przeprowadza się z wapnem wapniowym i magnezowym; dotyczą one głównie zastosowania wapna do zapraw tynkowych i murarskich, jego produkcji i przechowywania i mają być ukończone do końca bieżącego roku. Przewiduje się następnie wykonanie prób z wapieniami marglistymi

Wydaje się rzeczą niewątpliwą, że w najbliższych latach wapno w postaci mielonej niegaszonej znajdzie coraz szersze zastosowanie w budownictwie.

Przemysł wapienniczy w chwili obecnej nie posiada odpowiednich możliwości produkowania wapna mielonego niegaszonego do celów budowlanych. Istniejący potencjał produkcyjny posiadanych agregatów mielących jest nastawiony przede wszystkim na wapno nawozowe posiadające grubszy przemiał.

Obniżenie produkcji wapna rolniczego przez przystosowanie niektórych agregatów do przemiału wapna Smirnowa nie jest wskazane, ze względu na konieczność podnoszenia się poziomu gospodarki rolnej i związane z tym rosnące zapotrzebowanie na wapno rolnicze.

Zarysowuje się niewyrażnie konieczność przygotowania odpowiednich inwestycji. Należy rozważyć, czy nie byłoby wskazane ograniczenie budowy zaplanowanych nowych gaszalni, a wybudowanie zamiast nich typowych urządzeń do produkcji niegaszonego wapna mielonego, opartych na dokumentacji radzieckiej. Porównanie kosztów budowy gaszalni i urządzeń dla niegaszonego wapna mielonego przechyli niewątpliwie szalę na korzyść tych ostatnich. Poza tym proces produkcji wapna Smirnowa w porównaniu z hydratami jest prostszy.

Zestawienie kosztów produkcji wapna hydratyzowanego i mielonego niegaszonego, produkowanego dla przemysłu silikatowego, wykazuje, że koszt produkcji hydratu jest niższy. Analitycznie stwierdzono, że spowodowane jest to głównie 15-procentowym dodatkiem wody do hydratu. Poza tym do produkcji wapna dla silikatów stosuje się dotychczas — jak już zaznaczono — wapno wybierane, bez większych zanieczyszczeń, którego koszt jest wyższy. Przy skierowaniu całego wapna z pieca do młynów i przy zastosowaniu jeszcze dodatku w postaci odpadów przemysłowych, na przykład żuźla itp. w ilości 5 ÷ 15% — koszty produkcji wapna mielonego niegaszonego będą prawdopodobnie niższe od hydratu.

Nawiązując do wypowiedzi ukazujących się na łamach polskiej prasy technicznej byłoby konieczne równoczesne uruchamianie fabryk zapraw budowlanych; w tym wypadku przede wszystkim należałoby oprzeć się na wapie Smirnowa.

Wyżej podane uwagi wskazują na konieczność nie tylko zastąpienia wapna gaszonego — mielonym niegaszonym w zaprawach, ale i uruchomienia produkcji niewypalanych elementów budowlanych oraz cementów zastępczych opartych na wapie Smirnowa. W związku z tym wskazane jest wysunięcie następujących postulatów:

1. Przemysł wapienniczy powinien w roku 1954 uruchomić produkcję wapna Smirnowa opartą przede wszystkim na surowcach zdolomityzowanych i marglistych, a w latach następnych przystąpić do jej rozbudowy w drodze inwestycji, ograniczając równocześnie produkcję wapna palonego w bryłach i częściowo dalszą rozbudowę urządzeń do produkcji hydratu.
2. Budownictwo powinno wprowadzić wapno Smirnowa do szerokiego stosowania w zaprawach murarskich i tynkarskich z zastosowaniem mechanicznego przygotowania zapraw i wykonywania prac tynkarskich.
3. Instytut Technologii Krzemianów powinien przystąpić do badań i doświadczeń nad produkcją bloków i płyt oraz cementów „zastępczych“ opartych na mielonym niegaszonym wapie, a Ministerstwo Materiałów Budowlanych powinno w najbliższych latach przystąpić do uruchomienia ich produkcji.

LITERATURA:

1. N. Grigoriew — Primienienie izwiesti w stroitielstwie
2. Ministerstwo Stroitelstwa Predpriyatij Tiażeloj Industrij — „Instrukcija po prigotowlenju i primienienju mołotoj, niegaszonej izwiesti w stroitielstwie“ (I-112-51)
3. W. Popko — Proizwodstwo i primienienie mołotoj izwiesti — „Promyszl. Stroitel. Matier.“ Nr 62 — 1952
4. Smirnow — Mołotaja niegaszenaja izwiesť w bietonie — „Promyszl. Stroitel. Matier.“ Nr 22 — 1952
5. J. Rogalski — Primienienie mołotoj niegaszonej izwiesti w sztukaturnych rabotach — „Stroitielnaja Promyslennost“ Nr 3 — 1951
6. B. Osin — Nowyje swojstwa izwiesti i razwitie nauki o cemientie — „Promyszl. Stroitel. Matier.“ Nr 17 — 1953
7. N. Hazak — Was der Baumeister vom Mörtel wissen muss, 1925 r.
8. A. Szejwac — Wapno Smirnowa i jego zastosowanie w budownictwie „Cement, Wapno, Gips“ — Nr 7 — 1952 r.
9. A. Pantelejew — Karbonatnaja izwiesť — „Promyszl. Stroitel. Matierialow“ Nr 32 — 1952 r.

Obowiązkiem kierownika zakładu i bibliotekarza jest stałe uzupełnianie bibliotek fabrycznych i propagowanie czytelnictwa.

Mgr inż. Józef Sikora

Kraków

Gips i jego zastosowanie w budownictwie

WSTĘP

Potężna, nieznaną u nas dotychczas skalą rozwoju budownictwa i wysokie jakościowe wymagania, stawiane materiałom budowlanym powodują konieczność dalszej, znacznej rozbudowy przemysłu materiałów budowlanych a przede wszystkim stworzenia przemysłu prefabrykowanych elementów budowlanych.

Przed przemysłem budowlanym stoi zadanie nie tylko powiększenia wielkości produkcji, lecz i wcielenia w praktykę budownictwa współczesnych materiałów i elementów, które sprzyjałyby mechanizacji i obniżeniu kosztów budownictwa, przy równoczesnym podniesieniu wykonawstwa technicznego i artystycznego.

Do materiałów budowlanych, dotąd w Polsce minimalnie wykorzystanych, należy gips, pomimo że jest on bodaj najstarszym ze znanych nam tworzyw wiążących. Jedną z głównych przyczyn, dla których nie znalazł on szerszego zastosowania w budownictwie, jest jego właściwość, a mianowicie bardzo krótki, bo trwający zaledwie kilkanaście minut, czas wiązania.

Dopiero odkrycie dodatków, przedłużających okres wiązania gipsu i tym samym umożliwiających zmechanizowanie produkcji prefabrykowanych elementów budowlanych z tego materiału, spowodowało gwałtowny wzrost jego zapotrzebowania.

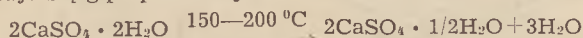
W przeciągu ostatnich 15—20 lat produkcja kamienia gipsowego, gipsu palonego i gipsowych elementów prefabrykowanych wzrosła w przodujących krajach dwu a nawet trzykrotnie i wynosi dziś do 30 kg na jednego mieszkańca rocznie.

CHEMIZM PRODUKCJI I TECHNOLOGIA

Gips jest to — jak wiadomo — naturalny siarczan wapnia występujący w przyrodzie w dwóch postaciach, a mianowicie jako kamień gipsowy — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhydryt — CaSO_4 .

W przemyśle materiałów budowlanych i budownictwie podstawowe znaczenie posiada kamień gipsowy. Jest on surowcem służącym do wyrobu całego szeregu materiałów wiążących, a te z kolei do wyrobu gipsowych elementów prefabrykowanych.

Produkcja gipsowych materiałów wiążących polega na częściowym lub całkowitym odwodnieniu kamienia gipsowego i odpowiednim zmieleniu produktu wypału. Zależnie od jakości surowca, stopnia odwodnienia i stopnia zmielenia, otrzymujemy rozmaite gatunki gipsowych materiałów wiążących. I tak przez ogrzewanie kamienia gipsowego do temperatury 150÷200 °C otrzymuje się gips półwodny:

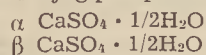


Gips półwodny $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ jest podstawowym i głównym materiałem wiążącym. Znany on jest w budownictwie pod nazwą gipsu murarskiego, sztukatorskiego, modelarskiego i alabastrowego.

Wypał gipsu półwodnego odbywa się w sposób periodyczny lub ciągły. Do wypału w sposób periodyczny służą kotły zwane prażarkami. Są to cylindryczne zbiorniki zaopatrzone w mieszadła o pojemności 1,5÷15 m³, stojące bezpośrednio na palenisku. W sposób ciągły wypala się gips w suszarniach bębnowych, ogrzewanych pośrednio gorącymi spalinami.

Ze względu na jakość produktu i jej równomierność, większość nowoczesnych zakładów stosuje do wypału gipsu prażarki. Niektóre zakłady przeprowadzają wypał w czasie mielenia kamienia gipsowego w młynach susząco-mielących. Ciepło potrzebne do wypału wprowadza się do młyna w postaci gorących gazów.

W czasie wypału gipsu w temperaturze 150÷200 °C powstają dwie odmiany gipsu półwodnego:



Odmiany te różnią się aktywnością, plastycznością i mechaniczną wytrzymałością. Pożądane jest otrzymanie możliwie jak największej ilości odmiany $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot$

4. 4. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Ładowej.

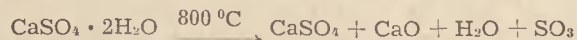
• $1/2\text{H}_2\text{O}$. W prażarce powstaje około 75% $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot$
• $1/2\text{H}_2\text{O}$ i około 25 % $\beta \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Otrzymanie czystego $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ możliwe jest tylko podczas wypału gipsu w atmosferze pary wodnej. Odbywa się on w autoklawach pod ciśnieniem. Produkt takiego wypału, zwany gipsem wysoko wytrzymałościowym, posiada znacznie większą wytrzymałość mechaniczną, jest jednorodniejszy i plastyczniejszy od zwykłego gipsu budowlanego.

Kamień gipsowy, ogrzany do temperatury około 450 °C zostaje całkowicie odwodniony i tworzy gips martwopalony czyli sztuczny anhydryt. Związek ten nie posiada właściwości wiążących. Anhydryt, tak naturalny jak i sztuczny, nabiera właściwości wiążących dopiero po zmieleniu z odpowiednimi dodatkami.

Materiały wiążące, otrzymane z anhydrytów, znane są w budownictwie pod nazwą cementów anhydrytowych.

Kamień gipsowy, ogrzany do temperatury 800 °C i wyżej, — całkowicie odwodniony — ulega częściowemu rozkładowi:



Produktem tej reakcji jest mieszanina anhydrytu i tlenku wapnia, posiadająca właściwości wiążące i znana pod nazwą gipsu jastrychowego. Wypał anhydrytu i gipsu jastrychowego odbywa się w piecach szybowych, podobnych do pieców używanych w przemyśle wapienniczym.

ZASTOSOWANIE

Zastosowanie gipsowych materiałów wiążących jest bardzo wszechstronne:

1. Gips sztukatorski, modelarski i alabastrowy stosuje się do: wypraw wewnętrznych, robót sztukatorskich, zapraw murów wewnętrznych, wyrobu prefabrykowanych elementów budowlanych, robót elektrotechnicznych, wyrobu elementów architektonicznych i zdobniczych.
2. Gips wysoko wytrzymałościowy używany jest do: szlachetnych wypraw wewnętrznych, wyrobu sztucznego marmuru, wyrobu prefabrykowanych elementów budowlanych.
3. Cement anhydrytowy znajduje zastosowanie do: zapraw murów wewnętrznych, wyrobu prefabrykowanych elementów budowlanych, wyrobu sztucznych marmurów.
4. Gips jastrychowy stosowany jest do: posadzek, zapraw murów wewnętrznych.

Należy w tym miejscu zwrócić specjalną uwagę na ogromne możliwości zastosowania gipsu jastrychowego do wykonywania bezszwowych posadzek, które, dzięki takim właściwościom jak wielka trwałość, dobra izolacja cieplna i dźwiękowa, wysoka wytrzymałość mechaniczna, mała ścieralność, ogniotrwałość, zupełna odporność na działanie grzyba domowego, możliwość barwienia na wszelkie kolory, możliwość lakierowania i pastowania, zdobyły już sobie należne miejsce wśród nowych materiałów budowlanych.

Specjalnie w Polsce, gdzie okupant tak strasznie wyrzebił lasy i gdzie należy stosować jak najoszczędniejszą gospodarkę drewnem, gips jastrychowy powinien być masowo produkowany i szeroko stosowany.

Na jego korzyść przemawia również nadzwyczaj prosty sposób produkcji, przy pomocy zupełnie nieskomplikowanych urządzeń, wymagający małej ilości paliwa i energii elektrycznej oraz przy zatrudnieniu nielicznej załogi.

Posadzki jastrychowe można stosować w pomieszczeniach mieszkalnych i biurowych, szpitalach, garażach oraz w budynkach przemysłowych, w których posadzki nie są narażone na gwałtowne mechaniczne zniszczenie.

Koszt posadzki jastrychowej jest o wiele niższy od kosztu posadzki drewnianej, gdyż gips jastrychowy

jest materiałem, który można produkować taniej od odpowiedniej ilości drewna, a wykonanie posadzek jest również o wiele tańsze od wykonania posadzek drewnianych, ponieważ nie wymaga kwalifikowanych pracowników.

Gipsowe materiały wiążące nadają się jedynie do robót wewnętrznych w pomieszczeniach suchych, ponieważ gips jest bardzo wrażliwy na wilgoć. Wielka wartość izolacyjno-ciepna i dźwiękowa, dokładne wypełnianie form, niepalność — oto zalety gipsu.

Wrażliwość na działanie wilgoci stanowi poważną cechę ujemną, ograniczającą zastosowanie gipsu. Jednakże badania prowadzone przez radzieckich specjalistów doprowadziły do opracowania szeregu sposobów zwiększania jego odporności w tym kierunku. Przypuszczalnie w najbliższym czasie zostaną opracowane metody produkcji gipsów zupełnie odpornych na działanie wilgoci. Spowoduje to z kolei nowy, potężny wzrost możliwości stosowania gipsu.

OBCENNY STAN PRZEMYSŁU GIPSOwego W POLSCE

W tej chwili czynne są w Polsce trzy państwowe zakłady produkujące gips palony (w Jędrzejowie, Niwnicach k. Lwówka i dział gipsowy przy cementowni „Nowa Wieś”) oraz cztery kopalnie gipsu: w Dzierżysławiu, Sielcu, Gortatowicach i Czernicy. Prócz wymienionych, czynnych jest jeszcze kilka drobnych zakładów o znaczeniu miejscowym. Produkcja tych zakładów wynosi około 50 tysięcy ton gipsu palonego rocznie. Dwie z tych fabryk posiadają własne gipsołomy, trzecia pracuje na surowcu dowożonym. Gipsołomy produkują, poza surowcem potrzebnym do produkcji, około 140 000 ton kamienia gipsowego przeznaczonego na zbył, głównie dla przemysłu cementowego oraz częściowo na eksport. Tak niski stan produkcji gipsu stawia nas na jednym z ostatnich miejsc w świecie pod tym względem.

Polska posiada jedno z najbogatszych jakościowo i ilościowo złóż kamienia gipsowego w świecie. Złóża te, o zapasie sięgającym setek milionów ton, znajdują się w dolinie dolnego biegu rzeki Nidy, w rejonie rybnickim, w rejonie Dzierżysławia i w rejonie Lwówka.

Mniejsze złóża, dotąd pod względem geologicznym mało zbadane, znajdują się w okolicy Rzeszowa, Inowrocławia i Krakowa.

Z tego wynika, że wszystkie wyliczone warstwy zawierają $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powyżej dolnej granicy jego zawartości dopuszczalnej do produkcji gipsowych materiałów wiążących, wynoszącej 85%, a grubo powyżej dolnej granicy dla gipsu używanego jako dodatku do cementu, wynoszącej 65%.

Przez zaniedbania ostatnich dziesięcioleci lat złoża te nie tylko nie były geologicznie zbadane ale nawet na najmniejszą skalę nie eksploatowane ze względu na brak połączenia kolejowego.

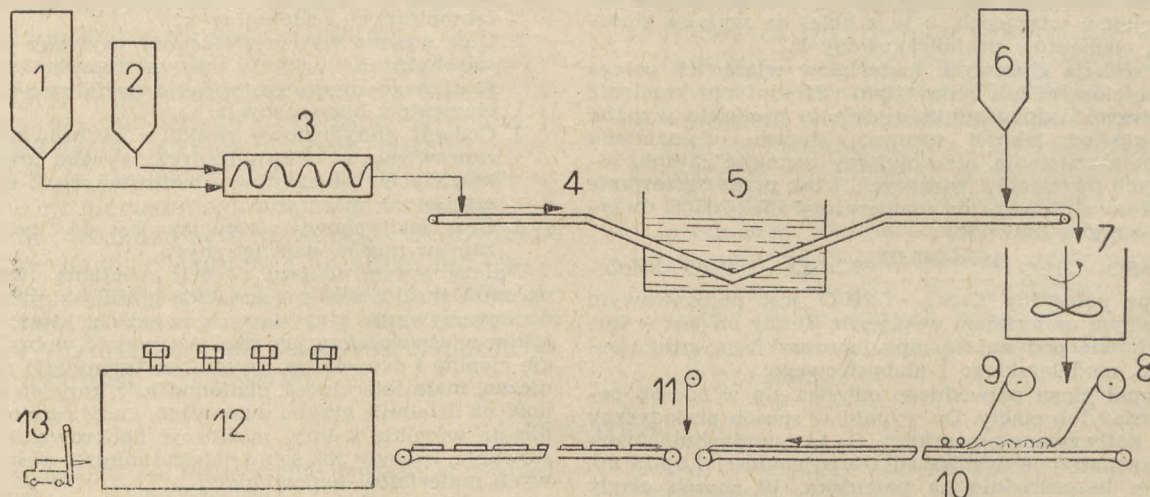
PLANY ROZBUDOWY

Wybudowanie i uruchomienie w 1952 r. linii kolejowej Kielce—Busko umożliwiło praktyczne włączenie tych złóż, jako potężnej bazy surowcowej, do zasobów polskiego przemysłu materiałów budowlanych i przemysłu chemicznego. Dzięki budowie wspomnianej linii kolejowej, rejon ten — dotąd nieuprzemysłowiony i zacofany w ogólnym rozwoju — staje się ważnym centrum przemysłowym. Na bazie opisanych złóż powstaje nowoczesny, potężny kombinat gipsowy oraz fabryka cementu i kwasu siarkowego.

Produkcja gipsu w Polsce wynosi w chwili obecnej około 50 000 ton gipsu sztukatorskiego i modelarskiego oraz około 140 000 ton kamienia gipsowego przeznaczonego na zbył. Tak niski poziom produkcji gipsu zmienia radykalnie Uchwałę Rządu z 24. V. 1952, która postanawia budowę trzech kombinatów gipsowych i związanych z nimi gipsołomów. Łączna moc produkcyjna tych kombinatów wyniesie około 300 000 ton gipsu palonego, z czego około 70% w postaci prefabrykowanych gipsowych elementów budowlanych. Gipsołomy dadzą, prócz kamienia gipsowego, potrzebnego do produkcji kombinatu, dodatkowo około 350 000 ton kamienia gipsowego, przeznaczonego dla przemysłu cementowego i na eksport. Uruchomienie tych kombinatów nie tylko zaspokoi zapotrzebowanie krajowe, ale stworzy poważne możliwości eksportu, ponieważ większość dogodnych europejskich złóż tego surowca jest na wyczerpaniu.

KOMBINAT „DOLINA NIDY“

Pierwszy z kombinatów jest już w budowie. Został on zlokalizowany w okolicy najbogatszych naszych złóż, w dolinie rzeki Nidy, koło Buska, w woj. kieleckim. Kombinat ten, realizowany na podstawie radzieck-



* Schemat produkcji suchych tynków gipsowych

1. Silos z gipsem. 2. Zbiornik na regulator czasu wiązania. 3. Mieszadło „suche”. 4. Transporter nawilżający. 5. Basen z wodą. 6. Generator piany. 7. Mieszadło „mokre”. 8. Rulon dolnego kartonu. 9. Rulon górnego kartonu. 10. Transporter formowania i wiązania. 11. Nóż automatyczny. 12. Suszarnia tunelowa. 13. Elektrowózek do odwózki gotowej produkcji.

Najbogatsze i najlepiej poznane są złóża w dolinie rzeki Nidy, w okolicy Buska. Są one nie tylko najbogatsze ale i najwyższej jakości. Składają się one z następujących warstw:

Gipsy zbite i łupkowe o zawartości	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86÷94%
Gipsy grubokrystaliczne o zawartości	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92÷96%
Gipsy wielokrystaliczne o zawartości	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	94÷99%

kiego projektu i wyposażony w najnowocześniejsze urządzenia z dostaw radzieckich, wypełni w części dotkliwą lukę w naszym przemyśle materiałów budowlanych.

Wspomniany kombinat, wraz z dalszymi dwoma kombinatami gipsowymi, stworzy w Polsce przemysł gipsowy stawiający nas pod tym względem na jednym poziomie z przodującymi krajami europejskimi.

Budowa kombinatu gipsowego w okolicy Buska to nie tylko potrojenie produkcji gipsu, ale równocześnie

postawienie polskiego przemysłu gipsowego na najwyższym poziomie technicznym. Kombinat zaprojektowany został przez przodujące radzieckie instytuty projektowe: Instytut „Giprostrojmateriały“ w Moskwie, który wykonał projekt zakładu przerobczego i Instytut „Giproruda“ w Leningradzie, który wykonał projekt urządzenia gipsolomu. Wymienione instytuty opracowały plany najbardziej nowoczesnego, zupełnie zmechanizowanego i zautomatyzowanego zakładu, o najwyższych wskaźnikach ekonomiczno-technicznych.

Kombinat gipsowy w okolicy Buska obejmować będzie gipsolom o rocznej produkcji około 500 000 ton kamienia gipsowego i zakład przerobczy o zdolności produkcyjnej około 90 000 ton gipsu palonego, z której to ilości około 70% będzie przerabiane w kombinacie na prefabrykowane elementy budowlane, a mianowicie na suche tynki gipsowe i bloki gipsowe.

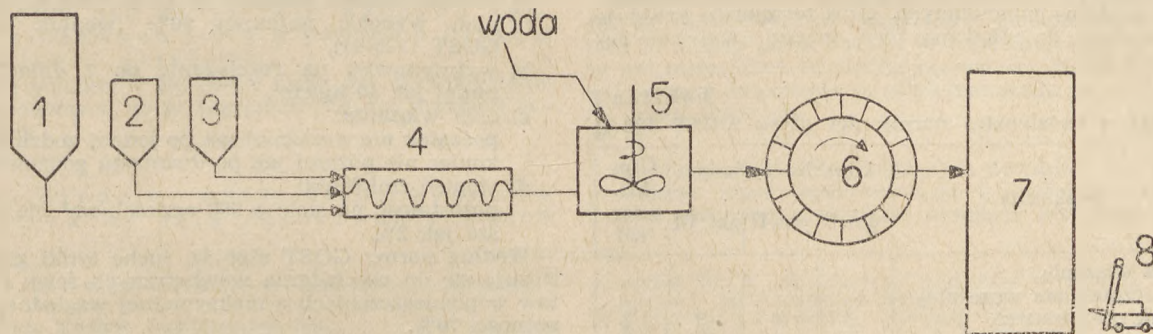
Uproszczonego schemat produkcyjny kombinatu wygląda w sposób następujący:

Zupełnie zmechanizowany gipsolom dostarczać będzie kamień gipsowy o gabarycie 0÷400 mm do stacji łamaczy, znajdującej się na terenie kombinatu. Skruszony, na łamaczach szczękowych do wielkości 0 do 50 mm, kamień składowany będzie dla dalszej przeróbki w silosach żelbetonowych bądź też na stacji załadunkowej z przeznaczeniem na wywóz. Stacja przemiałowa składać się będzie z trzech agregatów susząco-mielących, w których następować będzie suszenie, podgrzanie i zmielenie tłuczni gipsowego na surową mączkę gipsową, składowaną w zasobnikach nad prażarkami.

Prażenie gipsu odbywać się będzie w nowoczesnych prażarkach o pojemności 12 m³ i zdolności produkcyjnej 30 000 ton gipsu palonego rocznie. Z prażarek gips palony skierowany zostanie do znajdujących się poniżej dojrzwalników, w których będzie następowało bardzo wolne ostygnięcie i wyrównanie nabytych właściwości, powstających w czasie wypału. Para wodna, przed wypuszczeniem w atmosferę, będzie oczyszczona od porwanego pyłu gipsowego w układzie cyklonów i filtrów.

DZIAŁ SUCHYCH TYNKÓW GIPSOWYCH

Dział suchych tynków gipsowych zasługuje na specjalną uwagę ze względu na to, że jest to pierwsze tego rodzaju urządzenie w Polsce. Produkcja suchych tynków gipsowych będzie zupełnie zmechanizowana i zau-



Schemat produkcji bloków gipsowych.

1. Silos z gipsem. 2. Zbiornik na regulator czasu wiązania. 3. Zbiornik na opiłki drewniane. 4. Mieszadło „suche“.
5. Mieszadło „mokre“. 6. Karuzelowa maszyna formierska. 7. Suszarnia tunelowa. 8. Elektrowózek do odwózki gotowej produkcji.

tomatyzowana. Wszystkie maszyny i urządzenia tego działu będą zdalnie sterowane.

Suche tynki gipsowe są to płyty odlane z pianogipsu, grubości 8÷10 mm, szerokości 1200 mm i długości 2700 do 4000 mm, oklejone ze wszystkich stron, za wyjątkiem krótszych (1200 mm) krawędzi, kartonem. Stosuje się je do wyprawy wewnętrznych ścian i sufitów zamiast normalnej mokrej wyprawy w pomieszczeniach o maksymalnej wilgotności względnej 70%.

Zalety suchych tynków gipsowych są następujące:

- a) mały ciężar (6÷10 kg/m²) i prostota wykonywania prac, przy równoczesnym braku mokrych procesów,
- b) wystarczająca elastyczność płyt, potrzebna dla wyprawy powierzchni cylindrycznych,
- c) małe przewodnictwo cieplne i akustyczne,
- d) niepalność.

Wykonanie wyprawy z suchych tynków gipsowych polega na przyklejeniu płyt za pomocą specjalnego lepiku. Styki pomiędzy poszczególnymi płytami zalepia się taśmą papierową. Tak wykonaną wyprawę można natchmiać malować farbą klejową lub olejną.

Proces produkcji suchych tynków gipsowych składa się z trzech zasadniczych operacji:

1. Przygotowanie ciasta gipsowego,
2. Formowanie płyt,
3. Suszenie.

1. Przygotowanie ciasta gipsowego. Pierwszym stadium produkcji suchych tynków jest mieszanie na sucho w mieszarce ślimakowej gipsu z materiałem regulującym czas wiązania. Przetransportowana na przenośnik taśmowy, przechodzący przez basen z wodą, masa ulega zwilżeniu. Czas przejścia taśmy przez wodę jest tak dobrany, że masa nabiera potrzebną do hydratacji ilość wody. W momencie wyjścia masy z basenu wodnego dodaje się do niej automatycznie piany ze specjalnego generatora. Z transportera taśmowego masa kierowana jest do następnej z kolei mieszarki, gdzie podlega dalszemu wymieszaniu. Na tym kończy się proces przygotowania masy gipsowej, która opuszczając mieszarkę dostaje się na przebiegającą taśmę kartonu.

2. Formowanie płyt. Specjalne urządzenie zagina brzoги przebiegającej taśmy kartonu z nałożoną na nią warstwą masy gipsowej, która wyrównuje po czym z góry nakłada drugą taśmę kartonu i skleja ją z kartonem dolnym. Po przejściu przez transportery, na których odbywają się wymienione czynności, masa gipsowa wiąże. Po związaniu taśma zostaje pocięta na płyty o wymaganych wymiarach.

3. Suszenie płyt. Suszenie odbywa się w tunelowej suszarce ogrzewanej parą. Stanowi ją komora, posiadająca 6 piętrowy system przenośników rolkowych, na których przesuwają się podlegające suszeniu płyty. Suszarka posiada trzy strefy a mianowicie podgrzewania, suszenia i chłodzenia. Wysuszone i ochłodzone płyty odwozi się elektrowózkami do magazynu gotowej produkcji.

BLOKI GIPSOWE

Bloki gipsowe, pełne lub pustakowe, prostokątnego kształtu, wykonuje się z gipsobetonu. Wymiary ich są następujące: grubość 80 i 100 mm, szerokość 400 mm i długość 800 mm.

Bloki stosuje się do budowy ścian działowych w pomieszczeniach o maksymalnej wilgotności względnej 70 procent.

Zalety bloków gipsowych:

- a) doskonała izolacja cieplna i akustyczna,
- b) niepalność,
- c) prostota i szybkość wykonywania z nich ścian,
- d) mały ciężar.

Podobnie jak wytwarzanie suchych tynków, produkcja bloków będzie zupełnie zmechanizowana i zautomatyzowana. Dostarczany z silosów gips miesza się w odpowiedniej mieszarce z trocinami oraz materiałem regulującym czas wiązania. Z kolei mieszaninę kieruje się do drugiej mieszarki, celem zarobienia jej wodą.

Gotowa zaprawa dostaje się odpowiednim urządzeniem do karuzelowej maszyny formierskiej. W czasie

jej jednego obrotu następuje wiązanie, po czym surowe bloki wyrzucane są przez automat na wagonetki zdążające do suszarni tunelowej.

NORMY

Zarówno na kamień gipsowy jak i na gips palony oraz gipsowe prefabrykowane elementy budowlane nie ma dotąd aktualnych norm. PN/B-250 jest przestarzała i nie odpowiada dzisiejszym wymaganiom. Postępujemy się więc do chwili opublikowania będących w opracowaniu naszych norm, odpowiednimi normami radzieckimi. Są to między innymi normy: KN-1-44 — „Klasyfikacja i nomenklatura surowca gipsowego i gipsowych materiałów wiążących“. OST-5359 — „Kamień gipsowy do wyrobu gipsu sztukatorskiego i gipsu formierskiego“, GOST-1751-42 — „Gips jako dodatek do cementów“, GOST-125-41 — „Gips budowlany i formierski“, TU-4-44 — „Gips jastrychowy“, TU-5-44 — „Cement gipsowy wykończeniowy“ (Keena), GOST-6266-52 — „Suche tynki gipsowe“, GOST-6248-52 — „Płyty gipsowe do ścian działowych“.

Wydaje się rzeczą wskazaną omówienie w sposób najogólniejszy poszczególnych gatunków gipsu wytwarzanych w Związku Radzieckim zgodnie z wyliczonymi wyżej normami.

Kamień gipsowy do produkcji gipsu sztukatorskiego i gipsu formierskiego powinien zawierać w stanie wysuszonym nie mniej jak 85% dwuwodnego siarczanu wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) OST-5359. Prócz tego, próbka prażona przez dwie godziny w temperaturze 170°C powinna dawać gips odpowiadający normie GOST-125-41.

Norma GOST-171-42 rozróżnia dwa gatunki kamienia gipsowego jako dodatku do cementów. Pierwszy gatunek powinien zawierać nie mniej jak 90% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zaś gatunek drugi — nie mniej jak 65% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Norma dopuszcza stosowanie odpadków gipsowych i zużytych form gipsowych z przemysłu ceramicznego, jeśli zawarta w nich ilość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odpowiada wymaganiom tej normy. Mogą być również używane odpadki gipsowe, dostarczane przez przemysł chemiczny, o ile nie wpływają one ujemnie na jakość cementu.

Według norm GOST-125-41 gips dzieli się na budowlany i formierski. Gips budowlany klasyfikowany jest na 3 gatunki. Używa się go do gipsowych lub gipsowo-wapiennych zapraw, do robót sztukatorskich i produkcji elementów budowlanych. Gips formierski znajduje zastosowanie do odlewania form, modeli i wyrobów dekoracyjnych.

Tablica I

Wyciąg z radzieckiej normy dla gipsu GOST 125-41

Wskaźnik	Gips budowlany			Gips formierski
	gat. I	gat. II	gat. III	
Czas wiązania: początek nie wcześniej jak po minutach	5	4	3	4
koniec nie wcześniej jak po minutach	7	6	6	6
koniec nie później jak po minutach	30	30	30	30
Stopień zmielenia, pozostałość na sicie, % wag. na sicie o 64 oczk/cm ²	2	8	12	6
na sicie o 900 oczk/cm ²	25	25	10	10
Wytrzymałość na rozciąganie, kg/cm ² po 1 dniu nie mniej jak	8	6	5	8
po 7 dniach nie mniej jak	15	12	10	16

Norma TU-4-44 rozróżnia, w zależności od wytrzymałości na ściskanie, trzy marki gipsu jastrychowego: „100“, „150“, „200“. Gips jastrychowy stosuje się do:

- zapraw budowlanych, przeznaczonych do nadziemnych budowli,
- produkcji podokiennych płyt, stopni, płytek wykładzinowych i posadzkowych,

- produkcji jastrychowych i gipsobetonowych bloków i elementów na ściany, przegrody i stropy,
 - wykonanie bezszwowych, ubijanych i wibrowanych posadzek,
 - wykonania sztucznego marmuru i rozmaitych wyrobów, przeznaczonych dla architektury.
- Gips jastrychowy powinien odpowiadać wymaganiom podanym w tablicy II.

Tablica II

Wyciąg z radzieckiej normy TU-4-44 dla gipsów jastrychowych

Wskaźnik	Marki		
	„100“	„150“	„200“
Początek wiązania nie wcześniej jak po godzinach	2	2	2
Wytrzymałość na ściskanie sześciątów 7,07×7,07×7,07 po 7 dniach nie mniej jak kg/cm ² po 28 dniach nie mniej jak kg/cm ²	60 100	100 150	140 200
Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach nie mniej jak kg/cm ² po 28 dniach nie mniej jak kg/cm ²	8 14	14 20	18 25
Stopień zmielenia: pozostałość na sicie o 100 oczek/cm ² nie więcej jak (w % wag.) na sicie o 900 oczek/cm ² nie więcej jak (w % wag.)	2 10	2 10	2 10

Norma dopuszcza dołączenie 5% dodatków (np. wapna lub innych materiałów) potrzebnych do regulacji czasu wiązania i przyspieszania twardnienia.

W myśl tymczasowych warunków technicznych normy TU-5-44 cement gipsowy wykończeniowy (cement Keena) ma następujące zastosowanie:

- do wykonywania monolitowego lub płytkowego sztucznego marmuru,
- do wykonywania dekoracyjnych, architektonicznych i artystycznych wyrobów.

Cement gipsowy wykończeniowy powinien odpowiadać następującym warunkom technicznym:

- stopień odbicia (stopień bieli) w proszku powinien wynosić najmniej 90% (według normy GOST 1125-41),
- wytrzymałość na rozciąganie po 7 dniach nie mniej jak 40 kg/cm²,
- czas wiązania:
początek nie wcześniej jak po jednej godzinie,
koniec nie później jak po dwunastu godzinach,
- stopień zmielenia:
pozostałość na sicie o 900 oczkach/cm² nie większa jak 2%.

Według normy GOST 6266-52, suche tynki gipsowe stosuje się do wykładania wewnętrznych ścian i sufitów w pomieszczeniach o maksymalnej względnej wilgotności 70%.

Warunki techniczne:

- Suche tynki gipsowe dzielą się pod względem wyglądu zewnętrznego na dwa gatunki,
- Arkusze suchych tynków gipsowych posiadają stronę przednią i tylną. Strona arkusza, na której znajdują się szwy, powstałe przy sklejeniu kartonu, nazywa się stroną tylną.
- Arkusze powinny posiadać prawidłowy prostokątny kształt.
- Powierzchnia arkuszy powinna być równa, gładka, nie może mieć uszkodzonych narożników i rozdartego kartonu. Strona przednia nie może mieć tłustych plam.

e) Wymiary arkuszy: długość 2700, 2900 i 3300 mm, szerokość 120 mm, grubość 8 i 10 mm.

Dopuszczalne są następujące odchylenia liniowych wymiarów w mm:

- długość ± 10 dla I gat. i ± 20 dla II gat.
- szerokość ± 2,5 dla I gat. ± 2,5 dla II gat.
- grubość ± 0,5 dla I gat. ± 0,5 dla II gat.

f) Dopuszczalna wilgotność arkuszy — maksimum 2% wody,

Mgr inż. Jerzy Sulikowski

Sosnowiec

4. 5. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Lądowej.

Wpływ składników klinkru portlandzkiego na własności fizyczne zapraw i betonów

Linie rozwojowe wielu przemysłów, wielu procesów technologicznych wykazują uderzające analogie i posiadają liczne wspólne cechy charakterystyczne dla różnych etapów rozwoju danego przemysłu.

Powstający nowy proces technologiczny w początkowym okresie swej służby dla dobra ludzkości nastawiony jest na wytwarzanie produktu, którego jedna tylko podstawowa własność interesuje użytkownika, a powstająca w sposób naturalny współpraca producenta z użytkownikiem i niezbędne dla dobra ich obu nawiązywanie kontaktu z nauką skierowane jest na osiąganie coraz wyższych wskaźników technicznych tej podstawowej własności produktu.

W miarę rozszerzania i pogłębiania wiadomości teoretycznych i technologicznych, a przede wszystkim w miarę nagromadzenia doświadczeń przy użytkowaniu danego materiału, powstaje konieczność, a z czasem zarysowuje się i możliwość, produkowania różnych gatunków tego materiału, przy czym wachlarz asortymentowy rozszerza się stale, a producent stawia do dyspozycji użytkownika różne rodzaje swego podstawowego produktu, przy czym każdy gatunek posiada inną cechę wyraźniej zaznaczoną. Okoliczność ta pozwala na stosowanie poszczególnych gatunków tego samego materiału do celów specjalnych, innymi słowy pozwala na dobór gatunku materiału do różnych, nieraz bardzo wyjątkowych warunków pracy materiału przy jego użytkowaniu.

Przedstawione powyżej podstawowe punkty zwrotne ogólnoprzemysłowych linii rozwojowych zobrazować można przykładami wziętymi z historii licznych przemysłów.

Hutnictwo żelaza w bardzo szybkim tempie, w miarę swojego rozwoju, stawiało do dyspozycji konstruktorów coraz bardziej rozszerzający się wachlarz różnych gatunków stali, których ilość ciągle jeszcze wzrasta; a z których każdy charakteryzuje się inną, wyraźniej zaznaczoną własnością umożliwiającą stosowanie danego gatunku do wyznaczonych przez użytkownika celów specjalnych.

Przemysł materiałów ogniotrwałych, dążąc w pierwszym okresie swego rozwoju do nadania swym wyrobom możliwie najwyższej ogniotrwałości zwykłej, wkrótce, idąc za żądaniami użytkowników, stworzył szeroki i różnorodny wachlarz materiałów ogniotrwałych i obecnie jest w stanie zaspokoić najbardziej wyszukane wymagania dotyczące nie tylko podstawowej cechy swych wyrobów jaką jest ogniotrwałość zwykła, ale także innych własności, takich jak ogniotrwałość pod obciążeniem, odporność na różnorodne działania chemiczne, odporność na zmiany temperatury itd.

Młodszy od opisanych powyżej przemysłów, przemysł cementowy w swoim rozwoju historycznym przechodził podobne punkty zwrotne. Duża różnorodność baz surowcowych, z których korzystały poszczególne cementownie, doprowadziła do dość wczesnego rozgatunkowania cementu na marki fabryczne konkurujących między sobą przedsiębiorstw.

Te różnego pochodzenia cementy różniły się między sobą składem chemicznym i własnościami, ale ówczesny stan badań i stopień rozwoju technologii budownictwa powodował, że wybór tego lub innego gatunku cementu dokonywany był raczej chaotycznie, bez oparcia o świadome żądania użytkownika i wielostronne badanie cementu. Wybór ten uzasadniany był raczej przyzwyczajeniami użytkownika do tej lub innej marki cementu, a skierowany był w zasadzie na cementy wykazujące możliwie wysokie wytrzymałości.

Kierunek ten w drugim dziesiątku bieżącego wieku doprowadził do tego, że przemysł cementowy we wszystkich prawie krajach, oprócz zwykłego, normalnego cementu portlandzkiego, postawił do dyspozycji użytkowników cement specjalny, charakteryzujący się wyższymi od normalnego wytrzymałościami i szybszym tempem twardnienia.

Teoretyczne podstawy produkcji tego pierwszego w kolejności cementu specjalnego omawiane były w tym okresie w niezliczonych publikacjach i pracach, a stosowane metody produkcyjne polegały w zasadzie na podnoszeniu zawartości wapna do granicy wyznaczonej stałością objętości cementu i na drobniejszym mieleniu surowca i klinkru.

Te pierwsze cementy specjalne nazywano podówczas w sposób bardzo ogólny cementami „wysokowartościowymi“.

Ta niezbyt szczęśliwa nazwa sugerowała niejako uniwersalność nowego gatunku cementu portlandzkiego, aczkolwiek specjalizacja dotyczyła w tym wypadku jednej tylko, bardzo wprawdzie ważnej, ale nie jedynej własności cementu portlandzkiego, mianowicie wytrzymałości mechanicznej.

PODSTAWOWE WŁASNOŚCI CEMENTU PORTLANDZKIEGO

Cement portlandzki, jak każdy zresztą materiał wiążący, z punktu widzenia gospodarki narodowej traktować należy jako półfabrykat.

Cel pracy przemysłu cementowego jest osiągnięty dopiero wtedy, gdy cement w sposób właściwy i bezbłędny pełni służbę jako składnik betonu w elementach budowli inżynierskich. Dlatego też właściwości cementu, w takiej

postaci w jakiej opuszcza on cementownię, a więc jego skład chemiczny, skład mineralogiczny, przemiał, ciężar właściwy — są o tyle tylko ważne, o ile mają wpływ na inne, ważniejsze a utajone w cemencie własności, te mianowicie, które dochodzą do głosu dopiero po zarobieniu cementu z wodą i które manifestują się w czasie twardnienia zaczynu cementowego w betonie.

Stuletni okres stosowania cementu w sztuce inżynierskiej pozwolił na zebranie licznych doświadczeń dotyczących parametrów, mających wpływ na sposób użytkowania cementu i zakres jego stosowania.

Zestawienie właściwości cementu zarobionego z wodą i znajdującego się w stanie wiązania i twardnienia obejmuje znaczną ilość pozycji.

Wyliczając interesujące użytkownika własności cementu w takiej kolejności jak zaznaczają się one w poszczególnych stadiach zarabiania, wiązania i twardnienia zaprawy, wypada zacząć od zagadnienia z a p o t r z e b o w a n i a wody i wpływu ilości wody na plastyczność i wytrzymałość zaprawy i betonu.

Dobry cement powinien, przy możliwie niskim dodatku wody, tworzyć plastyczną i łatwą do obróbki zaprawę, a nieuniknione w praktyce wahania w dozowaniu wody powinny mieć minimalny wpływ na wytrzymałość.

Tempo wiązania jest własnością na tyle ważną, że normy urzędowe wszystkich krajów określają czas wiązania cementu w sposób ilościowy, zmuszając producenta do wytwarzania takiego cementu, który odpowiadałby narzuconym przez te normy warunkom, co zresztą w nowoczesnej cementowni nie następuje szczególnych trudności i jest stosunkowo łatwo osiągalne.

Następna ważna własność cementu wynika z egzotermii reakcji uwodnienia jego składników, która powoduje, że wiążąca i twardniejąca zaprawa cementowa wydziela stosunkowo znaczne ilości ciepła. Ta tak zwana k a l o r y c z n o ść cementu daje w rezultacie wyczuwalny, a przy pewnych konstrukcjach nawet niebezpieczny, wzrost temperatury masy betonu.

Niewątpliwie najważniejszą i najbardziej interesującą użytkownika własnością cementu jest jego w y t r z y m a ł o ść m e c h a n i c z n a. Jest to również cecha fizyczna określana przez normy urzędowe wszystkich krajów w sposób ścisły i ilościowy, a producent zmuszony jest do gwarantowania minimalnych wytrzymałości w określonych terminach, co oznacza konieczność produkowania cementów o ściśle określonym tempie twardnienia.

Charakter mechanicznej wytrzymałości cementu powinien być dość wielostronny, a odpowiedniej wytrzymałości na zgniatanie musi towarzyszyć także wytrzymałość na rozrywanie względnie na zginanie, na ścinanie i na uderzenie oraz odporność na ścieranie. Powyższe cechy wytrzymałościowe muszą iść w parze z odpowiednią przyczepnością do żelaza i elastycznością betonu.

Jedną z bardzo istotnych własności twardniejącego cementu jest jego tendencja do zmian objętościowych, prowadząca do wyraźnych zmian wymiarów liniowych elementów konstrukcji betonowych. Ta kłopotliwa dla konstruktora własność cementu wymaga, aby każdy dobry cement w szeregu swych cech charakterystycznych posiadał także ważną właściwość praktycznie zupełnej s t a ł o ść c i o b j ę t o ść c i. Nieodłączne od twardniejącej zaprawy cementowej zjawiska zmian objętościowych muszą tedy być przez producenta opanowane ilościowo.

Różnorodne warunki pracy wyrobów i konstrukcji betonowych oraz stawiane im podstawowe wymaganie długowieczności powodują, że dla użytkownika cementu fundamentalne znaczenie posiadają również takie własności zapraw i betonów cementowych, jak o d p o r n o ść na działanie wód agresywnych, wodoszczelność i odporność na wielokrotne zamrażanie.

Wspomnieć należy na zakończenie, że ostatnio przemysł budowlany rozszerza swoje zainteresowania i życzenia nawet na tak zewnętrzną cechę fizyczną cementu jak jego barwa i dlatego tę własność cementu włączyć należy również do powyższego zestawienia główniejszych cech cementu.

KIERUNKI ROZWOJOWE CEMENTÓW SPECJALNYCH

Podane wyżej zestawienie cech fizycznych i chemicznych twardniejącego cementu obrazuje różnorodność i wielostronność jego własności, z którymi musi się liczyć każdy użytkownik cementu, i z których każda wywiera mniejszy lub większy wpływ na technologię betonu oraz użytkowanie konstrukcji i wyrobów betonowych.

Dzisiejszy stan znajomości chemii cementu i stopień rozwoju technologii pozwala producentowi wpływać praktycznie na wszystkie własności cementu i umożliwić wytwarzanie cementów specjalnych o wyraźnie zaakcentowanej tej lub innej właściwości.

Nie wolno przy tym zapominać, że liczne spośród podanych powyżej własności cementu są sobie przeciwstawne i akcentowane być mogą przy pomocy metod i środków zmierzających w odwrotnych kierunkach. Okoliczność ta prowadzi do logicznego wniosku, że nie mogą być uwieńczone pomyślnym wynikiem usiłowania wyprodukowania cementu uniwersalnego, posiadającego optymalne wskaźniki jednocześnie dla wszystkich jego własności. Specjalne żądania użytkownika, spowodowane specjalnymi warunkami konstrukcyjnymi i wyjątkowymi warunkami pracy betonu, mogą być zaspokojone tylko drogą wytwarzania cementów specjalnych, z których każdy może mieć zaakcentowaną i szczególnie uwypukloną jedną tylko własność, a najwyżej ściśle określoną grupę własności.

Śród licznych interesujących przemysł budowlany własności cementu wyodrębnić można kilka podstawowych zasadniczych, któ-

re wywierają decydujący wpływ na własności betonu i jego zachowanie się w konstrukcji. Własności te to:

- wytrzymałość mechaniczna,
- kaloryczność,
- zmiany objętości,
- odporność na działanie wód agresywnych.

Te cztery podstawowe własności cementu i konieczność ich ilościowego opanowania przez wytwórcę wyznaczają kierunki, którymi w dzisiejszym stanie rzeczy postępuje specjalizacja cementów.

Wytrzymałość mechaniczna cementu jest niewątpliwie najważniejszą cechą cementu i jak wspomniano poprzednio, dążność do jak największego uwypuklenia i zaakcentowania tej cechy doprowadziła do wyprodukowania pierwszego cementu specjalnego, cementu nazywanego podówczas niezbyt szczęśliwie cementem wysokowartościowym. Obecnie cement taki, który w porównaniu z normalnym cementem portlandzkim wykazuje wyższe wytrzymałości oraz szybsze tempo twardnienia, nazywa się logiczniej cementem szybko twardniejącym, a ostatnio w sposób bardzo praktyczny coraz powszechniej szybkość twardnienia danego gatunku cementu portlandzkiego określa się liczbą podającą minimalną wymaganą przez normy wytrzymałość cementu na zgniatanie w terminie 28 dni.

W swoim czasie poważnym konkurentem szybko twardniejącego cementu portlandzkiego był cement glinowy, nazywany także cementem topionym a u nas znany pod marką fabryczną „Alka“. Cement ten, którego fabrykacja oparta była na importowanych, bogatych w glin surowcach a kosztowna technologia polegała na topieniu namiaru w elektrycznych piecach łukowych, wykazywał istotnie wysokie wytrzymałości w pierwszym zaraz okresie swego twardnienia i do nielicznych, bardzo specjalnych celów nadawał się lepiej od cementu portlandzkiego; jednak stałe doskonalenie technologii szybko twardniejących cementów portlandzkich spowodowało, że cementy glinowe nie są już dziś tak atrakcyjne, tymbardziej, że obok korzystnie wyrażonych swych właściwości wytrzymałościowych posiadały one szereg cech ujemnych, takich jak bardzo wysoka kaloryczność, duży skurcz, skłonność do powierzchniowego wykruszania się w postaci piasku i wreszcie wysoka cena.

Ostatnio wprowadzony u nas z powodzeniem do budownictwa cement szybko sprawny prof. Grzymka jest niewątpliwie najwyższym przedstawicielem szybko twardniejących cementów portlandzkich, a jego tempo twardnienia i wartości liczbowe wczesnych wytrzymałości powodują, że w przeważającej większości wypadków może on u nas przejąć rolę cementu „Alka“.

Obecny stan sztuki inżynierskiej i nieodparty nakaz przyspieszenia tempa budownictwa w pełni uzasadniają konieczność, uwzględnienia w programie produkcyjnym naszego przemysłu, obok normalnego cementu portlandzkiego, wytwarzania także cementu, lub cementów spe-

cialnych, szybko twardniejących, przeznaczonych do odpowiedzialnych, lekkich, oszczędnie dymensjonowanych i szybko wznoszonych konstrukcji żelazobetonowych.

Następny cement specjalny, który wobec kierunków rozwojowych dzisiejszego masowego budownictwa betonowego powinien być wyodrębniony w osobny, ściśle określony gatunek i wytwarzany w znacznych ilościach — to cement niskokaloryczny.

Cement ten w kilku krajach jest już nawet znormalizowany, inne zaś kraje mają dla niego ściśle opracowane warunki techniczne, które częstokroć dostosowane są szczegółowo do jednej konkretnej budowy, zużywającej znaczne ilości cementu specjalnego.

Wielkie masy betonu, układane na specjalnych budowlach hydrotechnicznych w duże bloki, stwarzają dogodny warunki do znacznego wzrostu temperatury betonu. Własności termizolacyjne zewnętrznych warstw betonu doprowadzają do takiego spiętrzenia ciepła wewnątrz bloku, że wyraża się ono nieraz bardzo znacznym wzrostem temperatury. Łatwiej stygnące zewnętrzne warstwy betonu kurczą się szybciej od gorącej, wewnętrznej masy bloku, która je niejako rozsadza, wywołując głębokie i niebezpieczne pęknięcia monolitu.

Jednym z podstawowych sposobów uniknięcia tego niebezpieczeństwa jest zastosowanie specjalnego, niskokalorycznego cementu.

Zjawisko skurczu twardniejącej zaprawy wywołuje przy niektórych budowlach inżynierskich niepożądane efekty. Na pierwszym miejscu wymienić należy zagadnienie budowy dróg betonowych, narażonych na pęknięcia w razie zastosowania cementu o nadmiernym skurczu. Coraz szersze stosowanie betonu do budowy dróg kołowych i dróg startowych uzasadnia niewątpliwie produkowanie do tych celów cementu o niskim skurczu.

Zastosowanie cementu do robót hydrotechnicznych, portowych, kanalizacyjnych, górniczych stwarza niejednokrotnie dla betonu szczególnie trudne warunki służby. Zetknięcie z wodami agresywnymi, znajdującymi się częstokroć w mniej lub więcej szybkim albo nawet gwałtownym ruchu, powoduje korozję betonu, która w pewnych warunkach doprowadzić może do zupełnego zniszczenia konstrukcji. Okoliczności te stworzyły konieczność wyprodukowania cementu specjalnego odpornego na wody agresywne, przy czym dodatkową istotną cechą takiego cementu musi być także jego wodoszczelność a dla specjalnych robót hydrotechnicznych i portowych — mrozoodporność.

Powyższe cztery cementy specjalne, a mianowicie:

1. szybko twardniejący (jeden lub kilka),
2. niskokaloryczny,
3. o niskim skurczu,
4. odporny na agresję chemiczną,

stanowią podstawowe typy, których produkcja, na tle wymagań coraz bardziej rozwijającej się specjalizacji zastosowań betonu, okazała się w ostatnim dwudziestolecu niezbędną.

Konieczność przemysłowej produkcji tych zasadniczych typów cementów specjalnych uznana została równolegle i niezależnie w większości państw zajmujących dominujące stanowisko w cementownictwie światowym. Wspomniane specjalne cementy portlandzkie produkowane są stale lub w razie potrzeby, niezależnie od normalnego cementu portlandzkiego, a w niektórych państwach są one nawet znormalizowane.

Na tym miejscu należy podkreślić, że coraz mniej uzasadnienia posiada nazwa „normalny” cement portlandzki i „szybko twardniejący” cement portlandzki, a to w związku z coraz powszechniejszym i ze wszech miar słusznym oznaczeniem różnie twardniejących gatunków cementu przy pomocy liczb, określających normową wytrzymałość danego cementu na zgniatanie po 28 dniach.

Powyższe, krótko scharakteryzowane cztery zasadnicze typy specjalnych cementów portlandzkich nie wyczerpują jednak wszystkich wymagań stawianych cementom a wynikających z coraz bardziej specjalnych zastosowań cementu.

Opanowanie przez technologię zjawisk zmian objętościowych twardniejącego cementu poszło tak daleko, że umożliwia nie tylko ilościowe wpływanie na te zjawiska, ale także prowadzi do świadomego odwrócenia kierunku wspomnianych zmian objętościowych, co pozwoliło postawić do dyspozycji budownictwa tak zwane **cementy ekspansywne**, które charakteryzują się opanowaną ilościowo rozszerzalnością i stosowane są do specjalnych budowli inżynierskich takich np. jak tunele kolei podziemnych.

Podobne cechy lub absolutną stałość objętości posiadać powinien szeroko stosowany w wiertnictwie naftowym Związek Radzieckiego tak zwany **cement t ampona żowy**, który ponadto musi mieć ściśle określony czas wiązania nie zmieniający się nawet w wysokich temperaturach napotykanym w głębokich otworach wiertniczych.

Ostatnio budownictwo światowe coraz większą wagę przykładają do sprawy plastyczności zaprawy, żądając do specjalnych celów cementu dającego po zarobieniu z wodą zaprawę łatwą do obróbki i plastyczną, bez stosowania nadmiaru wody. W niektórych krajach takie specjalne cementy plastyczne są produkowane w dość znacznych ilościach, a nawet normalizowane.

Zamykając powyższe pobieżne omówienie cementów specjalnych, których produkcja częściowo już istnieje a częściowo wkrótce stanie się nieuniknioną koniecznością, należy również wspomnieć o **cemencie białym**. Wzrost zainteresowania dla cementu białego, którego podstawowa cecha charakterystyczna należy do zupełnie zewnętrznych jego własności, świadczy dowodnie o tym jak dominujące stanowisko zajmuje obecnie cement portlandzki w budownictwie i jak rozszerza się zakres jego zastosowań.

WPLYW CHEMII I TECHNOLOGII CEMENTU PORTLANDZKIEGO NA JEGO WŁASNOŚCI UŻYTKOWE

Omawiając podstawowe własności użytkowe cementu portlandzkiego i wyprowadzając z ich zestawienia kierunki, w których powinna pójść specjalizacja jego produkcji, wspomnieliśmy, że dzisiejszy stan chemii i technologii umożliwia świadome wpływanie na własności produkowanego cementu.

Wypada teraz przedstawić bliżej te możliwości i omówić drogi prowadzące do wyprodukowania cementów specjalnych. Aby jednak te dość specjalne wywody uczynić bardziej zrozumiałymi, trzeba pokrótce przedstawić dzisiejszy stan wiadomości o budowie cementu portlandzkiego, naświetlając w skrócie tylko te zagadnienia, które w sposób funkcjonalny wiążą budowę wewnętrzną i postać fizyczną cementu z jego własnościami.

Budowa wewnętrzna i postać fizyczna cementu

Pierwsze dziesięciolecie rozwoju technologii cementu przypadły na okres rozkwitu chemii analitycznej. Dlatego też pierwszą i najstarszą metodą charakteryzowania cementów portlandzkich różnego pochodzenia była metoda analityczna, ograniczająca się do przedstawienia sumarycznego składu chemicznego drogą podania procentowej zawartości w cemencie poszczególnych tlenków.

W okresie tym zebrano znaczny zasób materiału statystycznego, który uzupełniony danymi analitycznymi ostatnich lat, pozwala zestawieć graniczne zawartości poszczególnych tlenków w klinkrach cementów portlandzkich różnego pochodzenia.

Tablica I
Wartości graniczne składu chemicznego klinkrów portlandzkich różnego pochodzenia

Składnik		%
Wapno	CaO	59 ÷ 67
Krzemionka	SiO ₂	16 ÷ 26
Tlenek glinu	Al ₂ O ₃	4 ÷ 8
Tlenek żelaza	Fe ₂ O ₃	2 ÷ 5
Tlenek magnezu	MgO	0,3 ÷ 5
Tlenek potasu	K ₂ O	0,4 ÷ 0,9
Tlenek sodu	Na ₂ O	0,2 ÷ 0,6

W omawianym okresie nie brakło usiłowań, aby w oparciu o stechiometrię wyprowadzić z danych analitycznych chemiczny wzór strukturalny klinkru portlandzkiego i udowodnić, że klinkier jest indywidualnym związkiem chemicznym. Usiłowania te spełzyły na niczym, a ponadto nawet najbardziej drobiazgowo i sumienne opracowania porównawcze analiz chemicznych licznych klinkrów portlandzkich różnego pochodzenia nie doprowadziły do wykrycia wyraźnych zależności funkcjonalnych między składem chemicznym klinkru a własnościami cementu.

Usiłowania powyższe umożliwiły jedynie bardzo ogólne sformułowanie zależności istniejącej między zawartością wapna w klinkrze i wytrzymałościami cementu, a w ostatecznym wyniku doprowadziły do wykonania dalszego kroku na drodze poznania praw, rządzących własnościami cementu i do stworzenia pojęcia modułów, czyli wzajemnych stosunków ilościowych poszczególnych tlenków.

Pierwszy w kolejności sformułowano tzw. moduł hydrauliczny, który stanowił podówczas jedyny porównawczy wskaźnik, wyrażający stosunek ilościowy wapna do innych podstawowych składników klinkru, a jego postać arytmetyczną wyrażał ułamek, posiadający w liczniku procentową zawartość tlenku wapnia w klinkrze, a w mianowniku sumę procentowych zawartości tlenków krzemu, glinu i żelaza.

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Porównanie modułów hydraulicznych, obliczonych dla kilku różnych cementów, umożliwiło już w pewnym stopniu jakościowe porównanie tych cementów pod względem wytrzymałościowym.

Znaczne różnice ciężarów cząsteczkowych tlenków krzemu, glinu, żelaza i wapnia oraz wynikające z tego różnice w ilości wapna wiązanego chemicznie przez różne tlenki kwaśne, spowodowały konieczność stworzenia dodatkowych modułów, umożliwiających porównywanie cementów pod względem wzajemnych stosunków ilościowych ich kwaśnych składników.

Obok modułu hydraulicznego stworzono tedy moduł krzemianowy i moduł glinowy.

Moduł krzemianowy wyobraża stosunek ilościowy krzemionki do sumy tlenków glinu i żelaza

$$MK = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

zaś moduł glinowy obrazuje stosunek ilościowy między tlenkiem glinu i żelaza

$$MG = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

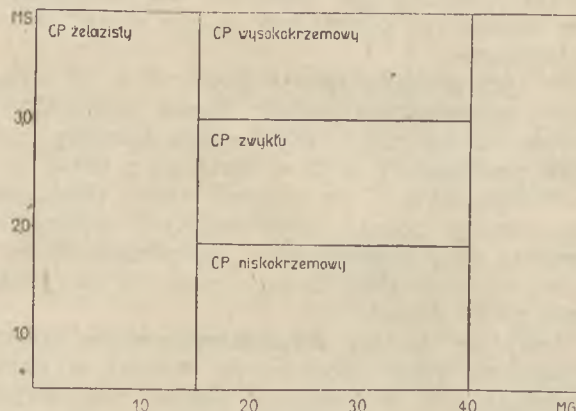
Same tylko sumaryczne analizy chemiczne cementów, z uwagi na znaczną ilość składników, nie dawały podstaw nawet do rozklasyfikowania cementów portlandzkich na grupy zależne od ich składu chemicznego. Dopiero wprowadzenie pojęcia modułów, a w szczególności modułów krzemianowego i glinowego, pozwoliło na wyodrębnienie grup cementów portlandzkich, charakteryzujących się różnymi wartościami granicznymi modułów i — jak zobaczymy dalej — różnymi własnościami.

Zestawienie różnych grup cementów portlandzkich zyskuje na jasności, gdy przedstawimy je graficznie w układzie zaproponowanym przez ucznia prof. Kühla — rumuńskiego badacza Solacolu.

Wzajemne stosunki ilościowe między kwaśnymi składnikami cementu, a więc tlenkami

krzemu, glinu i żelaza, przedstawił Solacolu pośrednio przy pomocy modułów krzemianowego i glinowego w prostokątnym układzie współrzędnych, odkładając na osi odciętych wartości modułu glinowego, zaś na osi rzędnych — wartości modułu krzemianowego. (1).

Wykres Solacolu



Rys. 1

Solacolu podzielił cementy portlandzkie na pięć zasadniczych grup, którym na wykresie odpowiada pięć prostokątnych pól wyznaczonych odpowiednimi wartościami granicznymi modułów krzemianowego i glinowego.

Uzupełnienie sumarycznej analizy chemicznej cementu obliczonymi na jej podstawie modułami umożliwiło nie tylko dokonanie klasyfikacji cementów portlandzkich, ale stworzyło warunki do wszechstronniejszego porównywania cementów o różnym składzie chemicznym, a co najważniejsze — pozwoliło na wykrycie zależności ważniejszych własności cementów od wartości modułów, a więc pośrednio od składu chemicznego cementu.

Stopień poznania powyższych zależności nie był jeszcze wprawdzie zupełny i ścisły, ale pozwolił już technologom na świadome produkowanie cementów o tej czy innej własności szczególnie uwypuklonej.

Moduły są typowymi formułami empirycznymi, stworzonymi wyłącznie na podstawie danych analitycznych i do ich sformułowania wystarczyły prace badawcze, których metodyka oparta była jedynie na podstawach klasycznej analizy chemicznej krzemianów.

Dalszy etap badań naukowych nad chemiczną i fizyczną strukturą klinkru portlandzkiego prowadzony był bardzo szerokim frontem, przy zastosowaniu metod chemicznych, fizyko-chemicznych, optycznych oraz rentgenograficznych i doprowadził do daleko idącego wyjaśnienia zjawisk zachodzących w wieloskładnikowych układach, zbudowanych z tlenków pierwiastków wchodzących w skład klinkru portlandzkiego.

Badania te doprowadziły do zdefiniowania fizycznej budowy klinkru jako konglomeratu ściśle określonych minerałów, których dane fizyczne i skład chemiczny dokładnie poznano.

Wyjaśnienie tej podstawowej sprawy zapoczątkowane zostało w końcu ubiegłego wieku, dzięki zastosowaniu do badania klinkru mikro-

skopowych metod mineralogicznych, które od tego czasu po dzień dzisiejszy zajmują czołowe miejsce w metodyce technologicznych i naukowych badań cementu.

Wykrytym w pierwszej fazie badań minerałom klinkrowym nadano klasyczne nazwy alit, belit, celit i felit, ale pierwotnie ustalone i długo będące w użyciu wyobrażenia o ich powstawaniu, wzajemnych stosunkach, własnościach i składzie chemicznym nie mogły ostać się wobec wyników coraz głębszych i obszerniejszych badań, prowadzonych w tej dziedzinie we wszystkich krajach dbających o wszechstronny rozwój przemysłu cementowego.

Dzisiejszy stan tych badań pozwala twierdzić, że z fizycznego punktu widzenia klinkier portlandzki jest układem pięciu faz stałych, z których cztery są wyraźnie krystaliczne, piąta zaś stanowi masę zlepiającą drobne indywidualne kryształy wspomnianych czterech wyraźnie krystalicznych faz. Budowa fizyczna tej masy zlepijącej jest w przeważającej większości wypadków bezpostaciowa — stanowi ona szkło; jednakże, zależnie od sumarycznego składu chemicznego klinkru, od sposobu jego wypalania i studzenia, występują w niej również drobne twory krystaliczne.

Po stwierdzeniu wielofazowej budowy klinkru, dalsze badania poszły logicznie w kierunku ustalenia składu chemicznego poszczególnych minerałów, co w wyniku pozwoliło napisać konkretne wzory chemiczne czterech podstawowych związków chemicznych, stanowiących substancję minerałów klinkrowych. Związki te to:

krzemian trójwapniowy,
krzemian dwuwapniowy,
glinian trójwapniowy,
czterowapniowy związek glinu i żelaza tzw. brownmilleryt.

Tablica II

Podstawowe minerały klinkru portlandzkiego i ich skład chemiczny

Lp	Minerał	Budowa chemiczna		
		Wzór chemiczny		Nazwa związku
		pełny	skrót.	
1	Alit	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	krzemian trójwapniowy
2	Belit I	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	krzemian dwuwapniowy
3	Belit II			
4	Belit III	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	glinian trójwapniowy
5	Masa łącząca			

Pierwsze dwa z tych związków, a więc krzemiany wapniowe, stanowią podstawową substancję czterech wyraźnie krystalicznych faz klinkru, noszących klasyczne nazwy alitu i belitu, występującego, według ostatnich badań,

w trzech różnych postaciach krystalograficznych i w najnowszych publikacjach rozklasyfikowanego na belit I, belit II i belit III. (2).

Alit zbudowany jest z krzemianu trójwapniowego, zaś wszystkie trzy postacie belitu — z krzemianu dwuwapniowego a w większości klinkrów z jego odmiany beta.

Glinian trójwapniowy i brownmilleryt wchodzi w skład piątej fazy klinkru, a więc masy wypełniającej przestrzenie między kryształami alitu i belitu, przy czym, jak wspomniano wyżej, masa ta, zależnie od składu chemicznego oraz warunków wypału i studzenia, posiada budowę bezpostaciową, szklistą lub też częściowo wykryształizowuje.

Tablica III

Graniczne zawartości związków w cementach różnych typów

Składnik	%
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$38 \div 66$
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$7 \div 37$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3 \div 15$
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$5 \div 17$

Blizsze wyjaśnienie budowy chemicznej podstawowych związków stanowiących substancję minerałów klinkrowych pozwoliło, w oparciu o stosunkowo proste rachunki stechiometryczne, wyliczyć procentową zawartość poszczególnych związków w klinkrze portlandzkim. Obliczenia te, w miarę dokładniejszego poznawania zjawisk zachodzących w czasie wypalania i studzenia klinkru, podlegały licznym poprawkom, ale ich pierwotna, klasyczna forma stosowana jest powszechnie i stanowi najdokładniejszy i zbliżony do rzeczywistości (z dostateczną dla potrzeb praktyki dokładnością) sposób przedstawiania budowy chemicznej klinkru portlandzkiego.

W nawiązaniu do podanych w tablicy I granicznych, procentowych zawartości poszczególnych tlenków, wypada teraz podać przykładowo graniczne, procentowe zawartości związków chemicznych, występujących w klinkrze w postaci minerałów klinkrowych.

Zależność własności cementu od jego składu

Rozszyfrowanie budowy chemicznej klinkru portlandzkiego i ustalenie struktury związków chemicznych, będących substancją minerałów klinkrowych, umożliwiło wykrycie i uporządkowanie funkcjonalnych zależności istniejących między licznymi własnościami cementu i składem chemicznym i mineralogicznym klinkru portlandzkiego.

Podstawowe i najbardziej interesujące użytkownika właściwości cementu są cechami addytywnymi i stanowią niejako średnią ważoną własności poszczególnych związków chemicznych wchodzących w skład klinkru.

Innymi słowy wpływ własności poszczególnych minerałów klinkrowych na własności ce-

mentu, który stanowi ich mieszaninę, zależy nie tylko od absolutnych danych liczbowych własności składników klinkru, ale także od procentowej ich zawartości w klinkrze.

Wytrzymałość

Zbadanie wytrzymałości mechanicznej czystych związków chemicznych stanowiących substancję minerałów klinkrowych jest bardzo kłopotliwe, a wyniki takich badań są trudno porównywalne i nie dają się porównawczo transponować na cementy techniczne.

Tempo twardnienia poszczególnych związków można jednak wyznaczyć pośrednio, opierając się o wyniki prac zmarłego tragicznie w czasie wojny badacza polskiego dr Antoniego Eigera. Badania Eigera cytowane wielokrotnie w fachowej literaturze światowej i potwierdzone w rok później przez Freyssinet'a wykazały, że wytrzymałość cementu związana jest liniową zależnością ze stopniem przemian chemicznych, czyli ze stopniem hydratacji minerałów klinkrowych. (3).

Szybkość uwodnienia poszczególnych składników klinkru, wyrażona ilością wody wiązanej przez nie w różnych terminach twardnienia, pozwala przynajmniej jakościowo zorientować się w roli jaką poszczególne składniki klinkru grają w wytrzymałości cementu.

Bardziej obrazowo przedstawił te zjawiska uczony radziecki W. N. Jung wykreślając w funkcji czasu głębokość hydratacji ziarn klinkru wyrażoną w mikronach. (4).

Tablica IV

Szybkość wiązania wody przez składniki cementu

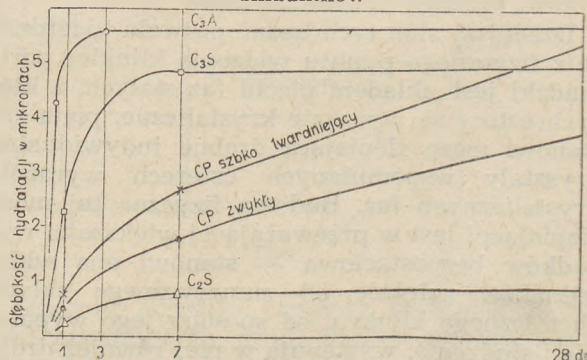
Składnik	1 dzień %	7 dni %	1 mies. %	3 mies. %	1/2 roku %	1 rok %
$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	8	13	14	14	14	19
$-2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1	2	3	7	9	12
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	30	32	35	36	37	38
$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	25	27	28	29	29	29

Podane powyżej fakty wyraźnie wskazują, że krzemian trójwapniowy i glinian trójwapniowy zajmują czołowe miejsce pod względem tempa hydratacji. Oba te związki przyczyniają się więc do wczesnych wysokich wytrzymałości cementu. Trzeba jednak podkreślić, że procentowa zawartość w przeciętnych cementach krzemianu trójwapniowego kilkakrotnie przewyższa zawartość glinianu trójwapniowego, dlatego też krzemian trójwapniowy ma decydujący wpływ na tempo twardnienia cementu, pomimo że jego szybkość uwodnienia, choć bardzo duża, jest jednak niższa od szybkości uwodnienia glinianu trójwapniowego.

Empiria potwierdza powyższe wnioski wprowadzone drogą pośrednią. Cementy o dużej zawartości krzemianu trójwapniowego mają szybsze tempo twardnienia od cementów, których stosunek ilościowy wapna do krzemionki sprzyja utworzeniu większej ilości krzemianu dwuwapniowego.

Powiązanie podanych powyżej wyników badań naukowych i obserwacji przemysłowych, poczynionych w ścisłej współpracy z użytkownikami cementu, wytycza dokładnie kierunki świadomej produkcji cementów szybko twardniejących. Technolog osiąga szybkie tempo twardnienia swego produktu przez przestrojenie jego struktury chemiczno-mineralogicznej w kierunku utworzenia możliwie dużej ilości krzemianu trójwapniowego, reprezentowanego w budowie mineralogicznej klinkru portlandzkiego przez minerał alit.

Szybkość hydratacji ziarn klinkru i jego składników



Rys. 2

Temat niniejszego referatu dotyczy wpływu jaki skład chemiczny wywiera na własności cementu. Powyżej omówiono cechy chemiczne, które nadają cementowi własność szybkiego twardnienia. Trzymając się ściśle tematu, można na tym zakończyć omawianie zagadnienia zależności między chemiczno-mineralogiczną strukturą klinkru portlandzkiego, a tempem twardnienia cementu. Trzeba jednak wspomnieć o wpływie jaki na tempo twardnienia cementu wywiera jego stopień przemiana.

Im drobniejszy przemiał — tym szybciej cement twardnieje. Do niedawna można było powiedzieć, że tempo twardnienia cementu jest niejako wypadkową budowy chemiczno-mineralogicznej cementu i jego czysto zewnętrznej postaci, a mianowicie stopnia przemiana.

Ostatnio, dzięki badaniom prof. Grzymka, wykryty został jeszcze jeden czynnik, mający duży wpływ na szybkość twardnienia cementu, mianowicie wielkość kryształów alitu. Wielkość osobników minerałów klinkrowych jest niewątpliwie cechą fizyczną, ale zagadnienia te należy na tym miejscu zasygnalizować, ponieważ świadome wyhodowanie odpowiednio małych kryształów minerałów klinkrowych wiąże się ściśle z chemizmem cementu, zaś opanowanie tego zjawiska w skali technicznej doprowadziło do pełnoprzemysłowej produkcji cementu szybko-sprawnego, cechującego się niespotykanym dotąd tempem osiągnięcia wysokich wytrzymałości.

Kaloryczność

Wpływ budowy chemiczno-mineralogicznej cementu portlandzkiego na jego ciepło uwodnienia zbadany został bardzo wszechstronnie i dokładnie. Kapitalne znaczenie kaloryczności cementu dla budowy wielkich zapór wodnych i zaobserwowane przy betonowaniu tych wiel-

kich monolitów niepokojące zjawiska pęknięć, wywołanych ciepłem uwodnienia cementu, wywołały powszechne zainteresowanie problemem egzotermii reakcji uwodnienia cementu i spowodowały rozpoczęcie odpowiednich badań.

Na każdorazowy kongres Międzynarodowej Komisji Wielkich Zapór, pracującej w ramach Światowej Konferencji Energetycznej, nadsyłane są liczne sprawozdania dotyczące badań nad kalorycznością cementu i jego związków.

W przeciwieństwie do wielkich trudności jakimi najeżone były badania wytrzymałości indywidualnych składników mineralnych klinkru, stwierdzenie właściwego dla każdego związku klinkrowego ciepła uwodnienia dało się przeprowadzić stosunkowo łatwo. Bezpośrednie oznaczenie ciepła uwodnienia poszczególnych związków klinkrowych umożliwia nawet przybliżone obliczenie ciepła hydratacji cementu o znanym składzie.

Oznaczanie ciepła uwodnienia cementu, lub jego składników wykonać można dwiema metodami, z których każda posiada znaczną stosunkowo dokładność, co umożliwia kontrolę uzyskanych wyników przez prowadzenie równoległych kontrolnych oznaczeń.

Dane dotyczące ciepła uwodnienia poszczególnych związków klinkru portlandzkiego zestawione w tabelicy V jasno obrazują udział, jaki poszczególne związki wnoszą do kaloryczności cementu portlandzkiego.

Tabela V
Ciepło uwodnienia związków klinkrowych, kal/g

Składnik	3 dni	7 dni	28 dni	90 dni	180 dni	360 dni
3 CaO · SiO ₂	98	110	114	122	122	136
2 CaO · SiO ₂	19	19	44	55	55	62
3 CaO · Al ₂ O ₃	170	188	200	200	218	220
4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	29	43	48	48	73	75

Wyraźne różnice w egzotermii reakcji uwodnienia poszczególnych minerałów jasno wytyczają kierunki, którymi technologia musiała pójść, aby opanować zjawisko kaloryczności cementu i wyprodukować cementy specjalne o obniżonym cieple hydratacji.

Krzemian trójwapniowy i glinian trójwapniowy posiadają ciepło uwodnienia kilkakrotnie większe od pozostałych dwóch związków klinkrowych i one właśnie, a raczej ich zawartość w klinkrze decyduje o kaloryczności cementu.

Glinian trójwapniowy występuje wprawdzie w klinkrze w niewielkich stosunkowo ilościach, ale jego bardzo wysokie ciepło uwodnienia powoduje, że każdy procent zawartości tego związku w cemencie wpływa bardzo znacznie na ciepło twardnienia cementu.

Celem wyprodukowania cementu o niskim cieple uwodnienia, trzeba budowę zwykłego cementu portlandzkiego gruntownie przestroić, w kierunku obniżenia zawartości krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego. Cement taki będzie więc musiał mieć stosunkowo niższą zawartość wapna i znaczną ilość krze-

mionki koniecznej do utworzenia większych ilości krzemianu dwuwapniowego, oraz większą zawartość tlenku żelazowego, który zwiąże chemicznie równoważne ilości tlenku glinu z utworzeniem brownmillerytu i obniży przez to zawartość glinianu trójwapniowego.

Tabela VI
Zależność ciepła uwodnienia od składu cementu

Składnik	Cement I %	Cement II %
3 CaO · SiO ₂	66,03	38,48
2 CaO · SiO ₂	10,99	27,19
3 CaO · Al ₂ O ₃	15,03	0,23
4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	3,95	30,10
Ciepło uwodnienia	127,9 kal/g	78,6 kal/g

W tabelicy VI zestawione są dwa cementy portlandzkie o krańcowo różniącym się składzie chemiczno-mineralogicznym i podanych ciepłach uwodnienia. Omówiony powyżej wpływ składu cementu portlandzkiego na jego ciepło uwodnienia występuje tutaj bardzo wyraźnie.

Zestawienie to i poprzedzające je rozważania stanowią wyraźny dowód, że usiłowania wyprodukowania cementu uniwersalnego, cementu nadającego się do wszystkich celów specjalnych, nie mogą doprowadzić do pomyślnego rezultatu.

Z powyższych krótkich rozważań i danych liczbowych wynika wyraźnie, że cementy szybko twardniejące i cementy niskokaloryczne posiadają przeciwstawne cechy chemiczne, a drogi wiodące do ich wyprodukowania są rozbieżne.

Bogate w wapno i zawierające stosunkowo niewiele krzemionki cementy szybko twardniejące są jednocześnie cementami wyraźnie wysokokalorycznymi, natomiast niskie ciepło twardnienia cementów portlandzkich, przeznaczonych do układania wielkich mas betonów, osiąga się kosztem ich szybkości twardnienia.

Skurcz

Poszukiwania zależności zjawiska zmian objętościowych twardniejącego cementu od jego składu chemicznego nie doprowadziły do krycia tak licznych i jasnych powiązań funkcjonalnych jakie istnieją w zakresie wytrzymałości i kaloryczności cementu.

Badania dotyczące wpływu ilości wapna w cemencie, zawartości krzemianów wapna i ich wzajemnego stosunku na wielkość skurczu nieodwracalnego twardniejącej zaprawy dały w rezultacie wyniki sprzeczne.

Jedyna wyraźna i niedwuznaczna zależność wiąże wielkość skurczu z zawartością glinianu trójwapniowego. Cementy z dużą zawartością tego związku wykazują wysoki skurcz. Zależność ta poznana jest jednak tylko pod względem jakościowym, a usiłowania stworzenia rachunkowej metody, umożliwiającej choćby przybliżone obliczenie wielkości skurczu na podstawie zawartości glinianu trójwapniowego, nie doprowadziły do pozytywnego wyniku.

W pewnym związku z wpływem jaki na skurcz cementu wywiera jego skład chemiczny

znajduje się także sposób studzenia klinkru. Klinkry bardzo intensywnie i szybko studzone zawierają dużo składnika izotropowego-szklistego i dają w wyniku cementy o stosunkowo niskim skurczu.

Odporność na działanie chemiczne

Wpływ składu chemicznego cementu na jego odporność na działanie wód agresywnych, a w szczególności wód siarczanowych, poznany jest dość dokładnie. Odporność chemiczna cementu rośnie wraz ze wzrostem zawartości krzemianu dwuwapniowego i brownmilleritu, a więc odpowiednio ze spadkiem zawartości krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego. Rola glinianu trójwapniowego jest w tym przypadku na tyle ważna i istotna, że spowodowała nawet próby klasyfikowania cementów portlandzkich pod względem odporności chemicznej w oparciu o ich moduł glinowy. Proponowana klasyfikacja przewidywała zbyt wiele gatunków cementu, aby mogła mieć praktyczne znaczenie, wyznaczała jednak dla modułu glinowego wartość 1,4 jako orientacyjną granicę, powyżej której cement portlandzki wykazuje zmniejszoną odporność na działanie chemiczne.

Obserwuje się też znaczny wpływ warunków studzenia klinkru, a mianowicie: wzrost zawartości szkła, osiągnięty drogą intensywnego studzenia klinkru, podnosi odporność cementu na agresję chemiczną.

Trzeba podkreślić, że technika radziecka w ostatnich czasach coraz większe znaczenie przywiązuje do uodporniania cementu na działanie wód agresywnych drogą domielania do cementu dodatków hydraulicznych lub nawet obojętnych, notując ich znaczny dodatni wpływ, szczególnie na cementy sporządzone na bazie klinkru o budowie chemicznej przestrojonej w kierunku zmniejszenia zawartości krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego.

Kończąc to krótkie omówienie zasadniczych powiązań funkcjonalnych, jakie istnieją między składem chemicznym cementu portlandzkiego a jego podstawowymi własnościami, należy podkreślić, że własności cementu mogą być także w znacznym stopniu kierowane postacią fizyczną gotowego produktu a przede wszystkim stopniem przemiału, a ściślej — granulacją i wyprowadzoną z niej powierzchnią właściwą cementu.

Zagadnienie to nie wchodzi jednak w tematykę niniejszego referatu, który omawia wyłącznie zagadnienia wpływu składu chemicznego na własności cementu. Trzeba też wspomnieć, że referat niniejszy omawia jedynie zagadnienia cementu portlandzkiego, a nie porusza sprawy dodatków hydraulicznych i innych, których stosowanie prowadzi także do akcentowania lub moderowania poszczególnych cech cementu. Można tu jedynie poruszyć zagadnienie dodatku chlorku wapnia, który dodawany do cementu portlandzkiego w ilościach poniżej 1% przyspiesza twardnienie w pierwszym okresie.

NORMALIZACJA CEMENTÓW SPECJALNYCH

Coraz bardziej rozszerzająca się i pogłębiająca znajomość praw i zjawisk chemicznych mających wpływ na własności użytkowe cementu umożliwiła technologom produkowanie cementów o specjalnym przeznaczeniu, a wyniki badań naukowych i technologicznych, konfrontowane stale z doświadczeniami z placu budowy i żądaniami użytkowników cementu, stworzyły w rezultacie podstawy do dokładnego określenia warunków technicznych, jakim poszczególne cementy specjalne powinny czynić zadość.

Akcja ta poszła przede wszystkim w kierunku ściślejszego określenia najważniejszej własności cementu, mianowicie wytrzymałości mechanicznej i doprowadziła do znormalizowania cementów o różnym tempie twardnienia.

Przoduje w tej dziedzinie Związek Radziecki, którego normy urzędowe przewidują sześć rodzajów cementu portlandzkiego, różniących się od siebie tempem przyrostu wytrzymałości i wartością liczbową wytrzymałości mechanicznej w określonych terminach.

Następna w kolejności jest Francja z czterema rodzajami cementu portlandzkiego różnicowanymi pod względem osiąganych wytrzymałości.

Normy polskie i niemieckie przewidują po trzy rodzaje cementów o różnych wytrzymałościach, zaś normy czeskosłowackie, angielskie i amerykańskie (USA) różnicują swoje cementy portlandzkie tylko na dwa rodzaje pod względem ich wytrzymałości.

W większości krajów normalizacja cementów specjalnych ograniczyła się do określenia rodzajów cementów zależnie od ich wytrzymałości i tempa twardnienia.

Z powyższego widać, że oficjalna normalizacja cementów specjalnych, takich jak niskokaloryczne i odporne na działanie wód agresywnych, nie jest powszechna. Cementy te stosowane są przede wszystkim do wielkich unikalnych budowí hydrotechnicznych kapitalnego znaczenia, do których wznoszenia zużywa się ogromne partie cementu, wynoszące setki tysięcy ton. Dostawy cementu do tych celów oparte są zawsze na szczegółowo ustalonych między użytkownikiem a producentem warunkach technicznych, które dla danego obiektu i okresu czasu stanowią obowiązujące, nieraz bardzo ostre normy.

Specyfika wspomnianych budowí, ich wielkość i związana z tym wielkość dostaw cementu, w pełni usprawiedliwia ustalanie dla każdej z nich specjalnych norm technicznych, dostosowanych do wyjątkowych warunków danej budowy.

Wznoszenie takich obiektów specjalnych, z których każdy lub których zespół, jest zawsze jedyny w swoim rodzaju, nie może być połączone z krępowaniem projektanta i wykonawcy istniejącymi ogólnymi normami technicznymi. Do powyższych celów najsluszniej jest ustalać specjalne warunki techniczne, którym cement

powinien czynić zadość na tle specyfiki projektu, organizacji budowy i warunków lokalnych.

Postępowanie takie jest powszechne pomimo istniejących norm na cement portlandzki niskokaloryczny, dla każdej wielkiej budowy ustala się dodatkowe, specjalne warunki techniczne dla dostarczanego cementu.

Przoduje pod tym względem Związek Radziecki. Szerokie planowanie wielkich budowli komunizmu nie pominęło także zagadnień specjalnych materiałów budowlanych, a przede wszystkim cementów specjalnych. Problem ten rozwiązany został przez naukę radziecką w sposób planowy a ustalenie warunków technicznych cementów specjalnych do tych gigantycznych obiektów oparte zostało o wyniki badań prowadzonych w kilku ośrodkach naukowych, przy czym badania te skoordynowane były przez Oddział Nauk Technicznych Akademii Nauk ZSRR. (5).

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA CEMENTÓW KRAJOWYCH

Punktem wyjścia do wyznaczenia kierunków produkcji krajowych cementów specjalnych powinna być analiza porównawcza cech chemicznych zwykłych cementów portlandzkich, produkowanych przez poszczególne cementownie w oparciu o ich naturalne, w bezpośrednim sąsiedztwie położone bazy surowcowe.

Każda z fabryk cementu skazana jest z reguły na własne pobliskie złoża surowców o określonym składzie chemicznym. Fabryczny chemik-technolog dozuje zawartość wapna w przygotowywanym do wypału surowcu, zmieniając z dużą dokładnością i precyzją stosunek wapna do gliniastych, kwaśnych składników surowca. Postępowanie takie pozwala w pewnych granicach zmieniać zawartość krzemianów wapnia i różnie dobierać ich wzajemny stosunek ilościowy w klinkrze. Natomiast stosunki ilościowe tlenków kwaśnych, takich jak krzemionka, tlenek glinu i tlenek żelaza, są w konkretnym złożu surowcowym na ogół stałe i dla danego złoża charakterystyczne, zależne od składu chemicznego składnika gliniastego złoża. Wszelkie zmiany na tym odcinku mogą być dokonywane tylko drogą dodawania obcych dodatków korygujących.

Jak wynika z poprzednich wywodów, wzajemne stosunki ilościowe kwaśnych tlenków mają znaczny wpływ na własności cementu. Wspomniana wyżej stałość tych stosunków w złożu surowcowym danej cementowni nadaje specjalny charakter produktowi tej fabryki, powodując niewielkie wprowadzie, ale wyraźnie zaznaczone różnice między własnościami zwykłych cementów portlandzkich, pochodzących z fabryk pracujących na różnych geologicznie surowcach.

Różnice te predystynują w pewnym stopniu poszczególne złoża surowcowe do produkcji cementów specjalnych, które powstają jak wiadomo drogą radykalnego nieraz przestrojenia wzajemnych stosunków ilościowych kwaśnych składników klinkru.

Zaznaczony w danym złożu geologicznym przyrodzony układ tlenków, umożliwiający użytkowanie z tego złoża klinkru o budowie zbliżonej do budowy takiego czy innego cementu specjalnego, ułatwia wypalenie z takiego złoża odpowiedniego cementu drogą niewielkich ilości dodatków korygujących, które wzmogłyby i wyraźniej zaznaczyły przyrodzony wzajemny układ ilościowy tlenków.

Korekcja naturalnego układu tlenków kwaśnych odbywa się drogą domielania do surowca obcych dodatków korygujących, najczęściej krzemionki i tlenku żelaza. Prowadzenie takiej korekcji połączone jest zawsze z dodatkowymi kosztami transportu — a bardzo często i nabycia — dodatków korekcyjnych; stosowany do korekcji tlenek żelaza stanowi w pewnych swych postaciach cenny i deficytowy w gospodarce narodowej surowiec dla hutnictwa.

Na tle powyższych uwag wydaje się słuszne podzielenie krajowych fabryk cementu na grupy zakładów, pracujących na tych samych pod względem geologicznym surowcach, aby, wykorzystując naturalny, charakterystyczny dla danych złóż układ składników chemicznych, wyznaczyć każdej grupie zakładów osobną rolę w przyszłym programie produkcji cementów specjalnych.

Tablica VII

Złoża surowcowe eksploatowane przez krajowe fabryki cementu

Grupa fabryk cementu	Lokalizacja	Formacja geologiczna
I	okolice Opola	margle górno-kredowe (turon)
II	powiaty: Będzin, Chrzanów	trias
III	okolice Zawiercia i pow. Chrzanów	jura krakowsko-wieluńska
IV	powiat Radom	jura (kimeryd)
V	powiat Cieszyn	wapnie i margle cieszyńskie
VI	Lubelszczyzna	kreda

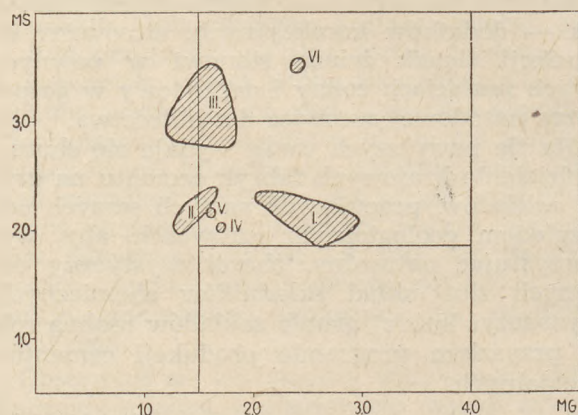
Postępowanie takie nie tylko da pewne oszczędności finansowe i rzeczowe na odcinku nabycia i transportu dodatków korekcyjnych, ale pozwoli także na zastosowanie prostszych metod transportu międzyodziałowego i dozowania. Jednocześnie zredukowanie do możliwego minimum ilości dodatków obcych, ułatwi wypalenie surowca obciążonego niewielką tylko ilością dodatkowego, czasem trudnego do zmielenia materiału.

Cementownie nasze, zarówno istniejące od szeregu lat jak i wybudowane i uruchomione bądź też wznoszone obecnie w ramach Planu 6-letniego, rozlokowane są grupami na kilku typach złóż surowcowych, różniących się od siebie pochodzeniem geologicznym i składem chemicznym.

Podział cementowni krajowych na grupy eksploatujące surowce tych samych formacji geologicznych przedstawia tablica VII.

Wstępną charakterystykę chemiczną poszczególnych złóż surowcowych, która stanowi jednocześnie charakterystykę cementów produkowanych przez grupy fabryk zlokalizowane na tych złożach, przeprowadzić można najbardziej poglądowo nanosząc na zaproponowanym przez Solacolu wykresie pola odpowiadające charakterystycznym dla tych złóż modułom krzemianowemu i glinowemu.

Charakterystyka krajowych surowców cementowych



Rys. 3

Silny ośrodek przemysłu cementowego zgrupowany w bezpośrednim sąsiedztwie Opola eksploatuje potężne i stosunkowo jednolite złoża tamtejszych margli górno-kredowych (grupa I). W stosunku do innych naszych, złóż surowiec ten, a więc i cement z niego wypalany, charakteryzuje się wysokim modułem glinowym, którego wartość liczbowa waha się w granicach $2,0 \div 3,0$. Moduł krzemianowy utrzymuje się w granicach $1,9 \div 2,35$.

Wartości obu modułów wyznaczają więc cementom Opolszczyzny pole mieszczące się całkowicie w granicach normalnych cementów portlandzkich, ale peryferyczne w stosunku do innych cementów położenie tego pola na wykresie Solacolu wyznacza cementom opolskim miejsce szczególne.

Fabryki eksploatujące złoża surowców triasowych (grupa II) produkują cement portlandzki, którego cechy chemiczne wykazują znaczne różnice w stosunku do grupy cementowni opolskich. Przede wszystkim zwraca tutaj uwagę wyraźne przesunięcie w kierunku niższych wartości liczbowych modułu glinowego, który waha się w granicach $1,2 \div 1,65$. Jest to wyrazem zmniejszonej zawartości tlenku glinu i odpowiednio zwiększonej zawartości tlenku żelaza. Są to cementy w stosunku do polskich bardziej żelaziste, a w ich układzie konstytucjonalnym znaczna część tlenku glinu zużywa się na utworzenie brownmillerytu, przy odpowiednim zmniejszeniu zawartości glinianu trójwapniowego.

Podobny pod tym względem charakter, a mianowicie zbliżone wartości modułu glinowego,

posiadają cementy produkowane przez grupy fabryk eksploatujących złoża jury krakowsko-wieluńskiej (grupa III), jury północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (grupa IV) i wapieni oraz margli cieszyńskich (grupa V).

Grupy te różnią się między sobą wartościami modułu krzemianowego.

Trzeba tu zauważyć, że pola oznaczone cyframi IV (jura północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich) i V (wapienie i margle cieszyńskie) dotyczą pojedynczych fabryk i dlatego rozciągłość powyższych pól w kierunkach obu współrzędnych wykresu charakteryzuje wahania modułów krzemianowego i glinowego dla jednego tylko punktu złoża, a mianowicie punktu eksploatowanego przez powyższe dwie fabryki.

To samo dotyczy pola VI (kredowe margle lubelskie). Surowiec ten mieści się w granicach modułu glinowego opolskiej kredy turońskiej, ale jego moduł krzemianowy jest znacznie wyższy.

Powyższe rozważania nie uwzględniają stosunków molowych-stechiometrycznych, są bowiem oparte o pojęcia modułów, a więc wzajemnych stosunków procentowych zawartości poszczególnych tlenków w różnych cementach. Okoliczność ta, z uwagi na znaczne różnice ciężarów cząsteczkowych poszczególnych tlenków i wobec różnorodności stosunków stechiometrycznych w związkach klinkrowych, nie pozwala na dostatecznie precyzyjne wydedukowanie własności cementu.

Pełniejszą charakterystykę, dającą podstawy do wnikliwszej analizy różnic występujących między cementami pochodzącymi z różnych złóż surowcowych, uzyskać możemy przedstawiając ich budowę chemiczno-mineralogiczną.

Tablica VIII

Przeciętne zawartości związków klinkrowych w cementach pochodzących z różnych złóż surowcowych

Grupa fabryk cementu	Zawartość związków w klinkrze %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
I	63,5	12,4	14,4	8,6
II	39,5	32,2	8,9	11,8
III	60,5	20,9	7,1	9,3
IV	53,2	23,0	9,9	11,5
V	50,7	29,7	8,1	9,0
VI	51,0	31,3	9,8	6,2

Określając zawartość w klinkrze związków klinkrowych na podstawie sumarycznej analizy chemicznej i obliczając wzajemne stosunki ilościowe poszczególnych związków, uzyskamy bardziej zbliżony do rzeczywistości pogląd na własności cementów różnego pochodzenia.

W tablicy VIII zebrano przeciętny skład mineralogiczny cementów, pochodzących z grup fabryk eksploatujących poszczególne typy złóż surowcowych.

Przegląd samego tylko zestawienia procentowych zawartości poszczególnych składników mineralogicznych cementów różnego pochodzenia nie daje jeszcze dostatecznie jasnych pod-

staw do dokonania klasyfikacji cementów i do próby ich charakterystyki pod względem własności fizycznych użytkowych. Dopiero zestawienie wzajemnych stosunków ilościowych poszczególnych związków może ułatwić taką analizę porównawczą.

Z początkowych rozważań wynika, że oba krzemiany trójwapniowy i dwuwapniowy (alit i belit) posiadają przeciwstawny wpływ na podstawowe własności cementu. Podobnie rzecz się ma z dwoma innymi związkami, mianowicie glinianem trójwapniowym i brownmillerytem, przy czym wpływ krzemianu trójwapniowego na własności cementu jest jakościowo podobny do wpływu glinianu trójwapniowego, a wpływ krzemianu dwuwapniowego podobny do wpływu brownmillerytu.

Dlatego też obliczenie wzajemnych stosunków ilościowych między krzemianem trójwapniowym i dwuwapniowym oraz glinianem trójwapniowym i brownmillerytem powinno ułatwić dokonanie charakterystyki i klasyfikacji poszczególnych typów cementów krajowych pod względem ich przyrodzonych właściwości, predystynujących je do produkcji tych czy innych cementów specjalnych.

Wartości liczbowe powyższych stosunków ilościowych dla wszystkich sześciu grup cementów obrazuje rys. 4.

Już pierwszy rzut oka na powyższe wykresy pozwala osądzić jak osobliwe miejsce w szeregu naszych cementów zajmuje cement opolskiej grupy fabryk, eksploatujących tamtejsze złoża margli kredowych.

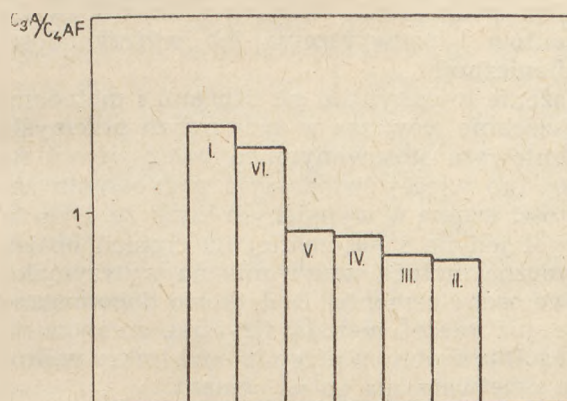
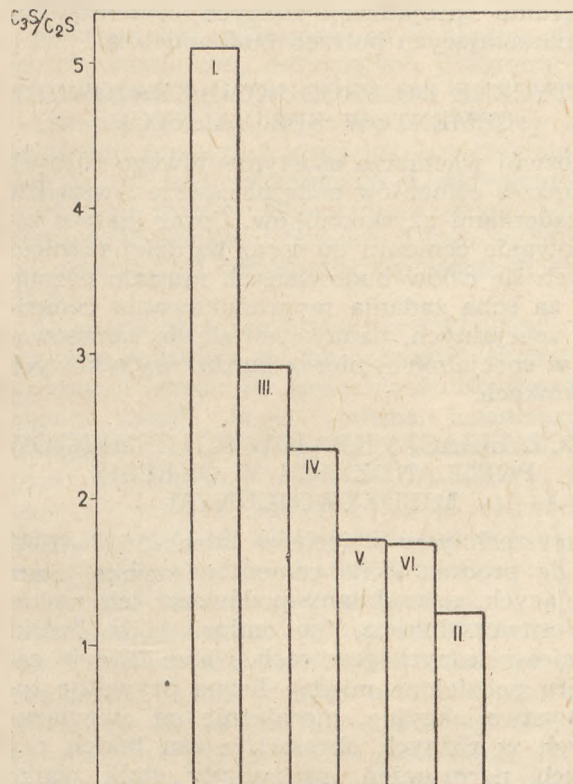
Zarówno stosunek krzemianu trójwapniowego do dwuwapniowego jak i stosunek glinianu trójwapniowego do brownmillerytu jest w tych cementach największy spośród wszystkich innych cementów krajowych. Stosunki te, wskazując na przewagę krzemianu trójwapniowego nad dwuwapniowym i glinianu trójwapniowego nad brownmillerytem, warunkują dużą stosunkowo szybkość twardnienia cementów opolskich i pozwalają wnioskować o ich wysokiej kaloryczności.

Fakty powyższe mogą posłużyć do sformułowania założeń, aby opolskie margle kredowe traktować jako bazę surowcową do produkcji cementów szybkotwardniejących. Korygowanie tego surowca, idące w kierunku uzyskania z niego cementu niskokalorycznego, byłoby bardzo kłopotliwe i kosztowne. Radykalne obniżenie ilościowego stosunku glinianu trójwapniowego do brownmillerytu wymagałoby dodania znacznych ilości obcego, nabywanego i przywożonego tlenku żelazowego. Postępowanie takie byłoby trudne, nieekonomiczne, a ponadto niecelowe, że inne typy naszych cementów posiadają przyrodzony wzajemny stosunek ilościowy glinianu trójwapniowego do brownmillerytu znacznie niższy niż cementy opolskie.

Najniższe wartości tego stosunku posiadają cementy fabryk eksploatujących surowce triasowe (grupa II) i surowce jury krakowsko-wiełuńskiej (grupa III), oraz jurajskie surowce

świętokrzyskie i margle cieszyńskie (grupa IV i V, każda reprezentowana tylko przez jedną fabrykę).

Surowce te, niewielkim stosunkowo dodatkiem tlenku żelazowego, dadzą się radykalnie przestroić w kierunku cementów wyraźnie niskokalorycznych, a ich z natury niezbyt wysoki sto-



Rys. 4

sunek krzemianu trójwapniowego do dwuwapniowego można w razie potrzeby dodatkowo obniżyć przez uzupełnienie zawartości krzemionki.

Zobrazowane cechy charakterystyczne wspomnianych surowców wskazują więc dowodnie, że na nich powinna oprzeć się przyszła produkcja naszych cementów specjalnych, niskokalorycznych i odpornych na działanie wód agresywnych.

Powyższa próba klasyfikacji krajowych złóż surowcowych pod względem ich naturalnej przydatności do produkcji różnych cementów

specjalnych nie wyczerpuje oczywiście całości zagadnienia. Wskazuje ona jedynie drogi, którymi powinno pójść planowanie wielkiej produkcji tych cementów i udawadnia, że bazy surowcowe naszego przemysłu cementowego umożliwiają prawidłowe zaplanowanie tej produkcji.

Wypada teraz uczynić próbę sformułowania programu specjalizacji naszych cementów na tle narastających potrzeb budownictwa.

WYTYCZNE DO PRODUKCJI KRAJOWYCH CEMENTÓW SPECJALNYCH

Rozwój wachlarza asortymentowego różnych gatunków cementów podążał zawsze i wszędzie za żądaniami użytkowników. Coraz szersze zastosowanie cementu do coraz bardziej różnicujących się celów budowlanych musiało pociągnąć za sobą żądania wyprodukowania cementów specjalnych, nadających się do zastosowania w specjalnych, nieraz bardzo wyjątkowych warunkach.

SPECJALIZACJA KRAJOWYCH CEMENTÓW PORTLANDZKICH W OKRESIE MIĘDZYWOJENNYM

Powszechny w świecie w latach 1918—1930 pęd do produkowania cementów szybko twardniejących, uzasadniany podówczas ich rzekomą uniwersalnością, nie ominął także Polski w jej ówczesnych granicach. Nasze fabryki cementu podzielone między liczne prywatne towarzystwa akcyjne, niezależnie od obowiązujących w różnych okresach czasu takich czy innych porozumień, prowadziły stałą walkę konkurencyjną, wyrażającą się dążnością do ciągłego podnoszenia tempa twardnienia swych cementów i podwyższania ich wytrzymałości mechanicznej.

Dążenie to odbywało się drogami i metodami powszechnie wówczas w światowym przemyśle cementowym stosowanymi, a polegającymi na mniej lub więcej świadomym podnoszeniu zawartości wapna w wypalonym klinkrze. Była to na ogół jedyna i najczęściej na empirii oparta chemiczna metoda wpływania na wytrzymałościowe cechy cementu. Dodatkowo dopomagano sobie już raczej metodą fizyczną, mianowicie szczególnie drobnym przemiałem klinkru w procesie przetwarzania go na cement.

Tymi metodami produkowano u nas podówczas np. takie cementy jak opatrzone reklamowymi nazwami „Zubr“ albo „Lew“. Były to cementy wysoko nawapnione i drobno mielone, a ich charakterystyka rzeczywiście wykazywała szybkie tempo twardnienia i osiągnięcie wysokiej wytrzymałości, a więc cechy, którymi podówczas określano jakość cementu. Z natury rzeczy cementy te wykazywały jednocześnie wysoką kaloryczność, duży skurcz i małą odporność na agresję chemiczną.

Produkcja tych cementów w niewielkim tylko stopniu wywołana była świadomymi wymaganiami przemysłu budowlanego, natomiast główną przyczyną ich pojawiania się na rynku były względy konkurencyjne.

Pierwsze zdecydowane zapotrzebowanie na cement specjalny ze strony budownictwa wypłynęło w początku roku 1937, z okazji budowy zapory wodnej na Dunajcu w Rożnowie. Zapotrzebowanie to opiewało w sposób dość ogólny na dostawę cementu o obniżonym cieple wiązania i wyznaczało jednocześnie dolne granice dla wytrzymałości po 28 dniach.

Jedna z cementowni, eksploatujących złoża surowca triasowego, dokonała kilku próbnych wypałów klinkru ze swego surowca skorygowanego przez dodawanie krzemionki i wypałów pirytowych. Dodatki te stosowano wspólnie lub każdy z osobna dla uzyskania różnych jakościowo partii cementu.

Tablica IX

Porównanie przemysłowych cementów niskokalorycznych z cementem zwykłym

Składniki	C e m e n t y %		
	zwykły	niskokaloryczne	
	I	II	III
CaO	64,83	63,57	65,24
SiO ₂	22,25	23,80	24,88
Al ₂ O ₃	5,87	4,06	4,47
Fe ₂ O ₃	3,59	5,94	3,17
C ₂ S	50,4	21,0	39,0
C ₃ S	25,8	53,0	42,0
C ₃ A	9,4	7,7	5,9
C ₄ AF	10,9	17,9	9,6
Ilość ciepła wydzielona w ciągu 7 dni kkal/g	64	28	38

W tablicy IX zestawione są dane chemiczne dwóch klinkrów z ówczesnych próbnych wypałów, w porównaniu ze zwykłym klinkrem tej samej fabryki, wypalonym z surowca nieskorygowanego. Dołączone liczby, dotyczące kaloryczności odpowiednich cementów, pozwalają sądzić o wynikach ówczesnych usiłowań wyprodukowania cementu niskokalorycznego.

Przebieg zjawiska wywiązywania ciepła powyższych cementów obrazują krzywe zdjęte w czasie badania termiczności tych cementów w kalorymetrze adiabatycznym prof. Świętosławskiego. Badania te wykonane były przez ówczesnych asystentów prof. Świętosławskiego — mgr inż. Salcewicz i mgr inż. Jana Pomorskiego.

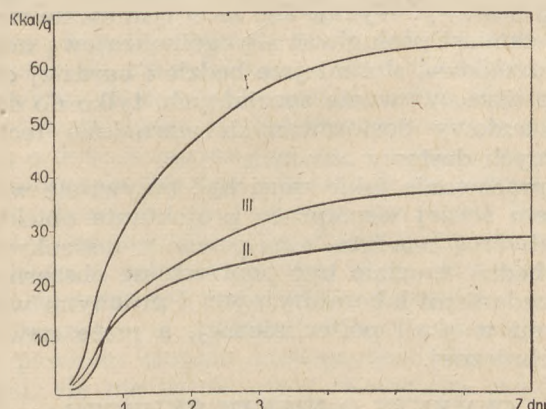
W uzupełnieniu należy wspomnieć, że omawiane tu cementy niskokaloryczne wyprodukowane w skali przemysłowej wybrane są przykładowo i pochodzą z próbnych wypałów, których celem było uzyskanie cementów o bardzo daleko idącej przebudowie układu konstytucjonalnego.

Do masowej dostawy na plac budowy wybrany został cement o kaloryczności wystarczającej do warunków budowy zapory, ale nie tak jak skrawo niskiej. Było to wyrazem słusznego kompromisu między koniecznością obniżenia

kaloryczności a zagwarantowaniem minimalnych żądanych wytrzymałości.

Cementy niskokaloryczne do wspomnianych celów produkowane były wówczas z równym powodzeniem także przez inne fabryki. Należy jednak stwierdzić, że postępowanie ówczesne

Krzywa ciepła wiązania



Rys. 5

na tym odcinku nosiło niewątpliwie cechy pewnej przypadkowości. Odbiorca nie określał zbyt dokładnie swych wymagań w stosunku do zapotrzebowanego cementu specjalnego, nie ustalał dla niego konkretnych i ścisłych warunków technicznych, a producenci nie przestrzegali w swoich fabrykach ścisłych reżimów technologicznych dotyczących produkcji zapotrzebowanego cementu, a przede wszystkim nie stosowali stałej kontroli kalorymetrycznej otrzymywanego produktu.

Powyższe nieliczne fakty wyczerpują właściwie całkowicie historię produkcji cementów specjalnych w okresie międzywojennym. Brak znaczących osiągnięć na tym polu spowodowany był niewątpliwie słabym tętnem ruchu budowlanego i prawie zupełnym brakiem większych budowli specjalnego przeznaczenia. Nieliczne tego typu obiekty nie mogły się przyczynić do zainteresowania przemysłu produkcją cementów specjalnych, aczkolwiek ówczesne kadry inżynieryjno-techniczne były do tego celu odpowiednio przygotowane. Dowodem tego są prace naukowo-techniczne zamieszczone na łamach prasy fachowej.

Wspomnieć tu można obszerniejszą monografię o cementach specjalnych pióra przedwcześnie zmarłego technologa inż. Czaderskiego zamieszczoną na łamach miesięcznika „Gospodarka Wodna“ w 1938 r. (6), oraz wcześniejsze jeszcze sprawozdanie tegoż autora z interesującej pracy wykonanej wspólnie z inż. Ireną Ahrends. (7)

PROGRAM WYTWÓRCZOŚCI CEMENTÓW SPECJALNYCH

Całokształt socjalistycznej gospodarki planowej charakteryzuje się daleko idącym wzajemnym ząbaniem się wszystkich zjawisk ekonomiczno-technicznych, co powoduje ko-

nieczność zachowania konsekwentnej i wielokierunkowej współzależności planów, dotyczących poszczególnych odcinków gospodarki.

Na tle tej zasady wysnuć należy logiczny wniosek, że asortymentowy i ilościowy plan produkcji cementów specjalnych układać trzeba w oparciu o plany budownictwa. Inicjatywa zapoczątkowania produkcji różnych gatunków cementu wyjść powinna od strony budownictwa i powinna być podbudowana dokładną znajomością zamierzeń, dotyczących programu budowlanego w pewnym ustalonym okresie czasu.

Ostateczny asortymentowy i ilościowy plan produkcji cementów specjalnych rodzić się powinien w toku obszernych i szczegółowych uzgodnień między świadomymi swych zamierzeń użytkownikami cementu a jego wytwórcami, przy ścisłej współpracy z przedstawicielami nauki.

Ustalony plan asortymentowy stanowić może dopiero podstawę do opracowania szczegółów produkcji cementów specjalnych. Na jego podstawie ustalić będzie można harmonogram wstępnych badań naukowych, koordynowanych przez odpowiednią instytucję naukową i opartych o obszerne zdobycze nauki radzieckiej, która, w ostatnich kilku latach poprzedzających rozpoczęcie wielkich budowli komunizmu, ma na tym polu interesujące osiągnięcia.

Dopiero opierając się na wynikach powyższych celowo zaplanowanych badań, przemysł cementowy może podjąć ustalenie programu produkcji dla swoich fabryk z uwzględnieniem przyrodzonych właściwości poszczególnych złóż surowcowych i specyfiki urządzeń poszczególnych zakładów.

Ustalenie programu produkcji cementów specjalnych i zapoczątkowanie badań wstępnych powinno być dokonane w okresie konstruowania planu inwestycji budowlanych na następny okres pięcioletni, przy czym program ten i badania wstępne obejmować muszą nie tylko cementy specjalne będące w swej istocie cementami portlandzkimi o specjalnie dobranym składzie chemicznym, ale uwzględniać powinny także cementy hutnicze, cementy z wypełniaczami i różnego typu cementy bezklinkrowe.

Nie przesądzając wyników zobrazowanych powyżej prac organizacyjnych i ostatecznej postaci planu produkcji, można i trzeba już obecnie poddać dyskusji konieczność produkcji kilku cementów specjalnych, ograniczając się, zgodnie z tematyką referatu, tylko do tych cementów, których szczególne cechy charakterystyczne akcentuje się wyraźniej drogą zmiany budowy chemicznej zwykłego cementu portlandzkiego.

CEMENTY SZYBKO TWARDNIEJĄCE

Konieczność produkcji takich cementów w kraju o szybko i stale rozwijającym się budownictwie nie może podlegać dyskusji. Nieustanna dążność do zwiększania tempa budownictwa, do zmniejszania wymiarów elementów

konstrukcyjnych budowli, konieczność oszczędzania stali, a zresztą i samego cementu, zwiększające się zastosowanie prefabrykatów, rozwój techniki betonu przedprężonego — wszystko to wymaga cementu o wysokim tempie twardnienia i odpowiednio wysokich wytrzymałościach w przepisanych terminach.

Normy polskie już obecnie różnicują trzy gatunki cementu portlandzkiego, zależnie od ich tempa twardnienia i osiąganych wytrzymałości; należy tedy stwierdzić, że na tym odcinku nasz przemysł budowlany ma na dzień dzisiejszy dostateczny asortyment cementów, a najwyższa marka cementu oznaczona liczbą „400“ stanowi już gatunek czyniący zadość stosunkowo wysokim wymaganiom konstruktora.

Najbardziej wyszukane i zupełnie wyjątkowe wymagania niewątpliwie zaspokoić może wynaleziony przez prof. Grzymka cement specjalny, znany pod sugestywną i dobrze oddającą istotę rzeczy nazwą **c e m e n t u s z y b k o s p r a w n e g o**. Cement ten dostatecznie już został poznany przez nasz przemysł budowlany i stanowi niewątpliwie ukoronowanie dążności do wyprodukowania cementu o możliwie najszybszym twardnieniu i najwyższych wytrzymałościach.

W tym stanie rzeczy wydaje się, że w ciągu co najmniej najbliższego pięciolecia nie zajdzie potrzeba nowelizacji polskich norm na tym odcinku, wypada tylko wyrazić życzenie, aby produkcja cementu szybkosprawnego mogła rozwijać się ilościowo.

CEMENTY NISKOKALORYCZNE I ODPORNE NA DZIAŁANIE WÓD AGRESYWNYCH

Zapowiadany ogromny program budownictwa hydrotechnicznego nieuchronnie spowoduje pojawienie się poważnego zapotrzebowania na cementy niskokaloryczne i odporne na działanie wód agresywnych. Żądania budownictwa prawdopodobnie wymagać będą zjednoczenia obu tych cech, mianowicie niskiej kaloryczności i odporności na wody agresywne, w jednym gatunku cementu. Z punktu widzenia chemiczno-mineralogicznej budowy klinkru cechy te — jak widzieliśmy — nie są przeciwstawne i osiąga się je drogą przestrojenia budowy mineralogicznej klinkru w jednym kierunku.

Obniżenie w klinkrze zawartości krzemianu trójwapniowego i glinianu trójwapniowego na korzyść krzemianu dwuwapniowego i brown-millerytu jednocześnie obniża kaloryczność cementu i wzmacnia jego odporność na działanie chemiczne.

Jak wspomniano wyżej, nasz przemysł cementowy posiada potencjalne możliwości produkowania takich cementów i rozporządza już na tym odcinku pewnymi doświadczeniami.

Powstaje pytanie czy istnieje potrzeba normelizowania tych cementów? Potrzeba taka niewątpliwie istnieje, ale nie należy, moim zdaniem, zaspakajać jej drogą opracowania sztywnej normy urzędowej, obowiązującej w każdym wypadku, gdy zachodzi konieczność zastosowania cementu niskokalorycznego.

Każda wielka budowla hydrotechniczna jest unikatem. Powstaje ona na podstawie indywidualnego projektu i pracuje w swoistych, praktycznie niepowtarzalnych gdzieindziej warunkach, a zużywa ogromne ilości cementu, od którego oprócz wymaganych cech specjalnych, zależnych często od lokalnych warunków budowy, żąda się zupełnej równomierności w ciągu całej dostawy. Wydaje się, że w tym stanie rzeczy, zamiast posługiwać się ogólnokrajową normą urzędową, słuszniejsze będzie i bardziej celowe opracowywanie specjalnych, tylko do danej budowy dostosowanych warunków technicznych dostawy cementu.

Opracowanie takie musi być oczywiście wynikiem ścisłej współpracy projektanta obiektu z wytwórcą cementu, a na pewno niejednokrotnie będzie musiało być poprzedzone obszernymi badaniami laboratoryjnymi i próbnymi wypalami w skali półtechnicznej, a może nawet i technicznej.

CEMENTY O NISKIM SKURCZU

Jak wspomniano w rozdziale poświęconym omówieniu wpływu składu chemicznego cementu na wielkość jego skurczu, nie została jeszcze osiągnięta zupełna jasność poglądów co do metod chemicznych, którymi można osiągnąć zmniejszenie skurczu betonowych elementów konstrukcji budowlanych.

Zagadnienie to łączy się szczególnie ściśle z budową autostrad betonowych i dróg startowych a wypłyne ono niewątpliwie w ramach przygotowań do szerokiego programu budownictwa, w okresie zbliżającego się nowego pięcioletniego okresu planowania długofalowego.

Decyzje co do wyboru gatunku cementu specjalnie nadającego się do realizacji wspomnianych budowli muszą być powzięte przy ścisłym uwzględnieniu doświadczeń budownictwa, popartych dodatkowymi, specjalnie zaplanowanymi badaniami.

Należy stwierdzić, że bardzo szerokie i wielostronne doświadczenia zebrane przy budowie, eksploatacji i konserwacji sieci betonowych autostrad niemieckich nie doprowadziły do jednoznacznego określenia warunków technicznych dla cementów drogowych. Wprost przeciwnie coraz powszechniej ustala się pogląd, że na ostateczną jakość nawierzchni betonowej decydująco wpływa prawidłowe zaprojektowanie i ułożenie betonu, a przede wszystkim właściwa opieka nad świeżo ułożonym betonem, w pierwszym parodniowym okresie jego wiązania i twardnienia. Specjalne komisje działające w latach 1946—48 badały najbardziej obciążone odcinki autostrad niemieckich i stwierdziły ponad wszelką wątpliwość, że niektóre z bardzo dobrze zachowanych odcinków wykonywane były z cementów zupełnie średniej jakości. Inne natomiast odcinki, do których używano cementu troskliwie dobierany, wykazały w tych samych warunkach znaczny stopień zużycia i liczne spękania skurczowe.

W świetle tych faktów trzeba jeszcze raz podkreślić, że ustalenie programu produkcji ce-

mentów o niskim skurczu musi być oparte o prawidłowo zaplanowane wstępne badania, obejmujące także budowę odcinków doświadczalnych.

INNE CEMENTY SPECJALNE

Konieczność przygotowania i uruchomienia produkcji powyższych podstawowych typów cementów specjalnych wydaje się nie ulegać dyskusji. Zapotrzebowanie na te gatunki cementu pojawi się niewątpliwie, a warunki techniczne powyższych cementów można będzie sformułować dostatecznie jasno i jednoznacznie w oparciu o dotychczasowe krajowe i zagraniczne doświadczenia. Na tym nie kończy się jednak zapotrzebowanie na cementy specjalne. Niepostrzymany rozwój budownictwa nieuchronnie pociąga za sobą coraz dalej idące różniczkowanie się wymagań co do jakości cementu.

Cementy o niskim skurczu zmniejszają w pewnym stopniu niedogodność skurczu betonu, ale nie umożliwiają stosowania cementu w tych przypadkach, gdzie element budowli musi mieć absolutną i trwałą stałość objętości lub nawet pożądaną jest wzrost objętości.

Potrzeby takie istnieją w nowoczesnym budownictwie specjalnym, które na przykład do wykonywania tuneli żąda cementów ekspansywnych. Synteza takich cementów doprowadzić powinna do wywołania w twardniejącym betonie czy zaprawie tendencji ekspansywnych, przeciwstawiających się skurczowi. Cement taki nie może być wyprodukowany na bazie samego tylko klinkru portlandzkiego. Jedną z metod produkcji cementu ekspansywnego polega na domielaniu do klinkru czynnika ekspandującego, uzyskanego przez spieczenie gipsu, wapienia i materiału o dużej zawartości tlenku glinu, oraz stabilizatora, którym najczęściej jest żużel wielkopiecowy. Skład powyższych trzech komponentów, ich wzajemny stosunek i stopień przemiału decydują o powodzeniu procesu technologicznego, które uwarunkowane jest pełnym opanowaniem ilościowym zjawiska rozszerzalności.

Przemysł naftowy do wykonawstwa swoich otworów wiertniczych poszukiwawczych i produkcyjnych potrzebuje tak zwanych cementów tamponażowych, które niejednokrotnie błędnie identyfikuje się z cementami ekspansywnymi. Cement tamponażowy stosuje się w postaci zaczynu, który wtłacza się przy pomocy pomp do bardzo czasem głębokich otworów wiertniczych. Operacja taka trwa niejednokrotnie powyżej 4 godzin i w okresie tym zaczyn nie może tracić swej płynności, czyli czas wiązania cementu musi być odpowiednio przedłużony. Osiągnięcie tego warunku jest tym trudniejsze, że w niektórych otworach temperatura sięga 170 °C, a znajdujący się w otworze zaczyn podlega ciśnieniu do 1200 atmosfer.

Normalizacja cementów ekspansywnych i tamponażowych jest daleko zaawansowana w Związku Radzieckim. Krajowe zapotrzebowanie na cementy ekspansywne pojawiło się dość nagle, a przemysł cementowy nie był na

jego pokrycie przygotowany. Żądania budownictwa specjalnego będą niewątpliwie na tym odcinku zaspokojone. Odpowiednie badania i próby prowadzone forsownie w dwóch naszych ośrodkach badawczych dały już pozytywne wyniki, ale przykład ten wyraźnie wskazuje jak ważne jest dostatecznie wcześnie sygnalizowanie i uzgadnianie specjalnych potrzeb budownictwa. Unika się przez to konieczności szybkich i nieraz nieskoordynowanych badań wstępnych i ułatwia się właściwe przygotowanie produkcji.

Ostatnio coraz większe znaczenie zyskuje zagadnienie produkcji cementów plastycznych zwanych także murarskimi lub licowymi. Cementy takie produkowano dotychczas drogą domielania wapienia do klinkru portlandzkiego; obecnie, w toku dalszego rozwoju zmierza się do dodawania odczynników organicznych, powodujących dyspersję powietrza w postaci małych pęcherzyków wewnątrz zaczynu.

W ostatnich czasach obserwuje się w świecie znaczny wzrost zainteresowania cementami plastycznymi. Fachowa prasa radziecka przynosi wyniki śmiałych i interesujących badań na odcinku plastyczności cementu, a referaty ostatniego III Kongresu Chemii Cementu informują o coraz większym znaczeniu cementów plastycznych murarskich oraz zapowiadają dalsze badania w tej dziedzinie i doskonalenie istniejących już norm.

Cement biały oczekiwany jest już dość dawna przez naszych architektów. Podstawy jego produkcji opracowane są dość szczegółowo, a trudności produkcji dotyczą strony surowcowej i paliwowej, jak również polegają na konieczności doboru aparatury produkcyjnej dostosowanej do skali zapotrzebowania.

Technologia produkcji cementu białego polega na wyeliminowaniu z surowca i z paliwa związków żelaza. Wymaga to stosowania najczystszych gatunków wapieni, oraz kaolinu zamiast gliny i dobrania takiego gatunku węgla, którego popiół zawiera możliwie małe ilości tlenku żelaza.

O normalizacji cementu białego trudno w tej chwili mówić. Szczegółowo opracowana norma radziecka może dostarczyć wartościowych wytycznych do ustalenia warunków technicznych polskiego cementu białego, jeżeli jego produkcja okaże się nieodparcie konieczna.

ZAKOŃCZENIE

W tekście referatu wielokrotnie podkreślono fakt, że zapotrzebowanie na cementy specjalne wychodzi z reguły od strony przemysłu budowlanego jako użytkownika cementu i zawiera wymagania jakościowe wytyczające zadania dla przemysłu cementowego. Zadania te są niejako „założeniem projektowym“. Ostateczne zredagowanie i ścisłe ustalenie warunków technicznych dla żadanego cementu specjalnego możliwe jest tylko przy ścisłej wzajemnej współpracy użytkownika i wytwórcy.

Szczegółowe poznanie przez wytwórcę żądań użytkownika i jego przewidywań co do warunków w jakich pracować będzie nowy gatunek cementu ułatwi prawidłowe zestawienie recept produkcyjnych i przygotowanie produkcji. Użytkownik cementu, w toku szerokich i bezpośrednich uzgodnień z wytwórcą, zapozna się z możliwościami surowcowymi i technologicznymi przemysłu cementowego, skoryguje swoje pierwotne wymagania, zrezygnuje z niektórych żądań nieistotnych lub postawi dodatkowe, zaproponowane przez chemików cementowych.

Produkcja podstawowych gatunków cementów specjalnych jest w warunkach polskiego przemysłu cementowego możliwa. Istnieją po temu warunki surowcowe, a urządzenia naszych fabryk, w szczególności zakładów nowych powstających w ramach Planu 6-letniego, pozwalają w zasadzie na produkcję takich cementów. Jednakże trzeba stwierdzić, że produkcja cementu specjalnego, wymagająca dozowania obcych dodatków, specjalnego wypału, okresowego przedstawiania technologii oddzielnego składowania specjalnego klinkru i cementu oznacza dla każdej fabryki zwiększone trudności ruchowe.

Trudności te można zmniejszyć tylko drogą dostatecznie wczesnego przygotowania produkcji cementów specjalnych. Przygotowanie pro-

dukcji musi być poprzedzone wstępnymi badaniami laboratoryjnymi i półtechnicznymi, zaplanowanymi i koordynowanymi przez jeden ośrodek programowy, jednoczący w sobie przedstawicieli nauki, użytkowników i wytwórców, a pozostający w bezpośrednim kontakcie z IV Wydziałem Polskiej Akademii Nauk. Warunek ten jest niezbędny, ponieważ zakres koniecznych badań zarysowuje się bardzo szeroko i wkraczać musi w liczne dziedziny specjalne, takie jak termochemia, optyka kryształów, lub rentgenografia, a istniejące i powstające ośrodki badania cementu nie posiadają tak kompletnego wyposażenia aparaturowego i tak wykwalifikowanych kadr naukowych jak odpowiednie katedry wyższych uczelni. Będzie tedy nieuniknione korzystanie z usług pracowni specjalnych przy wyższych uczelniach i planowe zlecenie tam specjalnych prac fizyko-chemicznych, będących fragmentami badań technologicznych, laboratoryjnych i półtechnicznych.

Postępowanie takie umożliwi zestawienie prawidłowego programu prac badawczych, zabezpieczy niezbędną, z jednego punktu dokonywaną koordynację tych prac, zapewni podstawy naukowe badań i najszerszy udział nauki w zestawieniu programu produkcji polskich cementów specjalnych.

WNIOSKI

1. Zakres i charakter inwestycji budowlanych przewidzianych na okres 1955—1960 nieuchronnie spowoduje pojawienie się zapotrzebowania budownictwa na cementy specjalne, takie jak cementy niskokaloryczne, cementy o niskim skurczu (drogowe), cementy odporne na działanie wód agresywnych, cementy ekspansywne, cementy plastyczne (licowe), cementy białe. Ponadto należy się liczyć z bardzo dużym wzrostem zapotrzebowania na cement szybkosprawy prof. Grzymka. Na tle powyższego stwierdzenia należy obecnie przystąpić do zestawienia programu wstępnych prac badawczych laboratoryjnych, półtechnicznych i technicznych, które stanowiąc będą podstawę do prawidłowego i dostatecznie wczesnego przygotowania produkcji cementów specjalnych.
2. Prace programowe dotyczące badań wstępnych i przygotowania produkcji cementów specjalnych, jak również koordynacja badań ze względu na wagę, zakres i wielokierunkowość tych czynności, powinny być dokonywane centralnie, przez stały roboczy ośrodek jednoczący w sobie przedstawicieli nauki oraz użytkowników cementu i jego wytwórców. Ośrodek ten powinien być powołany przez Wydział Nauk Technicznych Polskiej Akademii Nauk i praca jego powinna być przez tenże Wydział kierowana. Podstawowe problemy muszą być opracowywane w ramach programu prac badawczych powołanego do tego celu Instytutu Technologii Cementu, a zagadnienia specjalne, będące fragmentami opracowań ogólnych, powinny być rozdzielone między instytuty pokrewne i między pracownie specjalistyczne katedr na wyższych uczelniach.
3. Program produkcji krajowych cementów specjalnych powinien być zestawiony z uwzględnieniem przyrodzonych właściwości złóż surowcowych naszych fabryk. Produkcja poszczególnych gatunków cementów specjalnych powinna być przydzielona tym zakładom, których złoża, z uwagi na swój skład chemiczny, predystynowane są z natury do produkcji określonego gatunku cementu specjalnego.
4. Przemysł cementowy już obecnie powinien przystąpić do unowocześnienia swych laboratoriów fabrycznych, przede wszystkim w kierunku stworzenia możliwości masowych seryjnych badań mikroskopowych klinkru. Niezbędne jest do tego sformułowanie programu zakupów odpowiedniego sprzętu oraz zorganizowanie doszkolenia personelu laboratoryjnego na szczeblu inżynierów i laborantów.
5. Przemysł cementowy powinien zorganizować planową akcję mającą na celu wzbogacenie wiadomości swoich kadr technicz-

nych w dziedzinie technologii betonu, zaś przemysł budowlany przeprowadzić powinien równolegle akcję, prowadzącą do

pogłębienia wśród projektantów i wykonawców robót betonowych znajomości technologii i własności cementu.

LITERATURA

1. Solacolu S. — Zement — 1939. 28 str. 187.
2. Kühl — Zement-Chemie — 1951 t. II. str. 210.
3. Eiger A. — Tonindustrie Ztg. — 1932. 56. str. 532.
4. Jung W. N. — Osnovy Tiechnologii Wiazuszczich Wieszczestw — 1951. str. 353.
5. Szestopierow S. W. — Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Techn. Nauk. 1952. Nr 6. str. 947.
6. Czadecki T. Gospodarka Wodna 1938. 4. str.19—28.
7. Czadecki T.; Ahrends I. — Cement. — 1932. 3. str. 217—222.

Mgr inż. Anna Mlonka

Groszowice

4. 6. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Lądowej.

Wodoszczelny cement ekspansywny

Budownictwo nasze odczuwa brak wodoszczelnych cementów ekspansywnych, które można by zastosować przy uszczelnianiu szybów, budowie tuneli podziemnych, i innych podobnych pracach. Zastosowanie cementów portlandzkich do wspomnianych celów jest niemożliwe, ponieważ odznaczają się one brakiem wodoszczelności. Tłumaczy się to tym, że w czasie ich wiązania i twardnienia następuje zmniejszenie objętości a co za tym idzie — skurcz masy cementowej.

Wewnętrzny skurcz samej zaprawy cementowej jest większy niż skurcz zaprawy piaskowo-cementowej i betonów, z uwagi na obecność wypełniaczy. Jednak wyniki działania skurczu pozostają te same, ponieważ między wypełniaczem a cementem powstają naprężenia, powodujące tworzenie się włoskowatych szczelin, przez które przenika woda pod własnym ciśnieniem.

Biorąc powyższe pod uwagę, stosowanie betonów z cementów portlandzkich w robotach podziemnych jest niecelowe, ponieważ beton w takich warunkach narażony jest na większe ciśnienie wody. Stosowanie cementu glinowego jest również niewłaściwe, gdyż — pomimo bardzo wysokich wytrzymałości początkowych — cement glinowy posiada większy skurcz niż cement portlandzki.

W związku z tym od szeregu lat pracowano nad zmniejszeniem i wyeliminowaniem skurczu, jak również starano się wyprodukować cement, który by nie tylko nie posiadał skurczu lecz w procesie twardnienia podlegał równomiernemu rozszerzaniu i posiadał wodoszczelność.

Warunkom tym odpowiada znajdujący coraz szersze zastosowanie cement ekspansywny. Dotychczas używany ołów do uszczelniania szwów tubingów żeliwnych przy budowie metra w Związku Radzieckim został wyeliminowany i zastąpiony cementem ekspansywnym. Fakt ten posiada poważne znaczenie gospodarcze z uwagi na to, że ołów jest metalem drogim i deficytowym w przeciwieństwie do cementu ekspansywnego, który jest materiałem o wiele tańszym a nadającym się w równej mierze jak ołów do uszczelniania tubingów.

Cement ekspansywny znalazł bardzo szerokie zastosowanie, a mianowicie do remontu i odbudowy uszkodzonych konstrukcji żelbetowych, do uszczelniania wszelkiego rodzaju zbiorników, gdzie występuje przenikanie wody, do uszczelniania tuneli szybowych oraz do złączania rur wysokociśnieniowych. Cement ekspansywny, dzięki swoim cechom, posiada również zastosowanie do zamocowywania maszyn a w związku z tym, że nie posiada skurczu, spełnia tutaj nawet lepsze zadanie niż cement portlandzki.

Przy opracowywaniu metod wytwarzania cementu ekspansywnego wielkie zasługi położyli uczeni radzieccy jak prof. Michajłow, dwukrotny laureat Nagrody Stalinowskiej, prof. Zawriew, akademik Budników oraz badacze francuscy jak Lossier i inni.

Cementy wyprodukowane przez wyżej wymienionych badaczy możemy podzielić na dwie zasadnicze grupy:

1. cementy ekspansywne na bazie cementu glinowego i portlandzkiego, oparte na działaniu siarczanu glinowo-wapniowego, tworzącego się w wysoko zasadowym środowisku wodnym, a który w procesie wiązania i twardnienia wywołuje rozszerzalność zaprawy cementowej,
2. cementy na bazie cementu portlandzkiego, oparte na zasadzie rozszerzania się wodorotlenku magnezu, tworzącego się przy hydratacji w procesie wiązania i w początkowym okresie twardnienia zaprawy cementowej.

Jak wiadomo, rozsadzanie stwardniałych betonów może być spowodowane złym dozowaniem gipsu przy produkcji cementu i dlatego normy wszystkich krajów ustalają, że zawartość SO_3 w cemencie powinna wynosić $2,5 \div 3,0\%$.

Rosadzanie może zachodzić również na skutek zewnętrznego działania wód siarczanowych na stwardniały beton. Candlot, Michaelis oraz inni uczeni uznali, że przyczyną omawianego zjawiska jest powstawanie w stwardniałym betonie kryształów siarczanu glinowo-wapniowego $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30 \div 32 H_2O$. Związek ten, z powodu niszczenia betonów, nazwano „bakcylem cementowym“.

Przy produkcji cementu ekspansywnego wykorzystano zjawisko tworzenia się bakcyli cementowego, likwidując jego dotychczasowe ujemne własności.

Wynalazcą cementu ekspansywnego na bazie cementu glinowego jest prof. Michajłow (1). Zbadał on zjawisko powstawania siarczanu glinowo-wapniowego szkodliwego dotychczas związku dla betonu, a następnie wykorzystał własności rozszerzania się tego związku w pierwszych dniach twardnienia zaprawy przy opracowaniu swej metody produkowania cementu ekspansywnego.

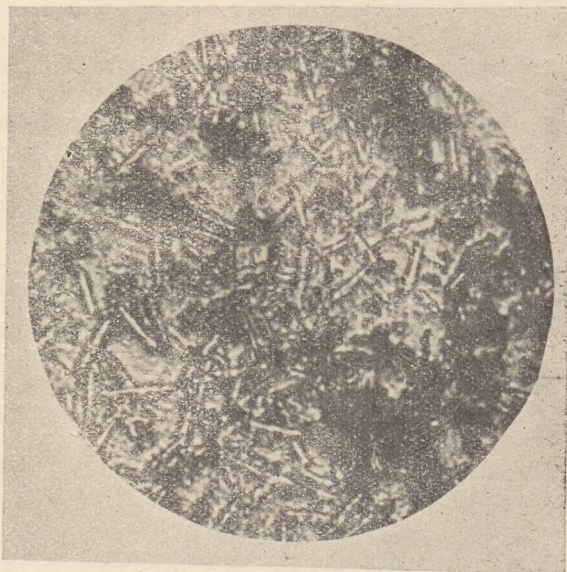
Cement prof. Michajłowa składa się z uwodnionego glinianu czterowapniowego i półwodnego gipsu jako składnika powodującego ekspansję oraz z cementu glinowego, mającego za zadanie umocnienie struktury zaprawy.

Cement ten ma wysokie wytrzymałości przy bardzo szybko przebiegającym czasie wiązania oraz przy szybko dokonującym się procesie twardnienia. Gips i uwodniony glinian wapnia, reagując ze sobą, tworzą związek $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$. Reakcja ta przebiega w ciągu kilku dni a proces tworzenia się tego związku połączony jest ze zwiększeniem objętości, powodującym rozszerzenie się całej masy cementowej.

Reakcja zachodzi bardzo szybko i następuje wtedy, kiedy zaprawa cementowa znajduje się jeszcze w postaci żelu, a więc posiada dużą wewnętrzną plastyczność. Okoliczność ta powoduje, że stwardniała zaprawa cementowa nie ulega rozsądzeniu i nie zmienia swych własności wytrzymałościowych.

Bardzo ważnymi właściwościami cementu ekspansywnego są:

1. zupełna wodoszczelność, która daje możliwość zastosowania go do prac izolacyjnych w miejscach przenikania wody,



Rys. 1

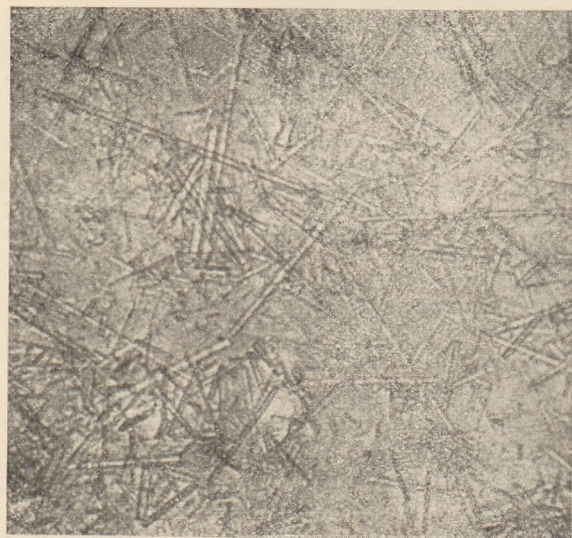
2. równomierna zmiana objętości,
3. rozszerzalność liniowa od $0,2 \div 1\%$,
4. wysokie własności wytrzymałościowe.

Inż. Lossier (2) oparł produkcję cementu ekspansywnego na trzech składnikach: cemencie portlandzkim jako zasadniczym składnikiem; na siarczanie glinowo-wapniowym powodującym ekspansję i żużlu — jako stabilizatorze.

Cement ekspansywny Lossiera wymaga w okresie ekspansji, to znaczy w pierwszych 10—15 dniach, dostatecznej ilości wilgoci.

Własności tego cementu są następujące:

1. początek czasu wiązania jak przy normalnym cemencie portlandzkim, koniec nieco późniejszy — po mniej więcej dziesięciu godzinach,
2. czas ekspansji trwa 10—15 dni,
3. ekspansja próbek przechowywanych w wodzie, a wykonanych z różnych typów cementów ekspansywnych, wynosi $0,5 \div 0,6\%$, $0,8 \div 1\%$, $1,2 \div 1,5\%$,



Rys. 2

4. własności wytrzymałościowe — jak cementu portlandzkiego z tym, że początkowe wytrzymałości są trochę niższe.

Akademik Budnikow przeprowadzał badania i wykonał cement ekspansywny przy użyciu następujących

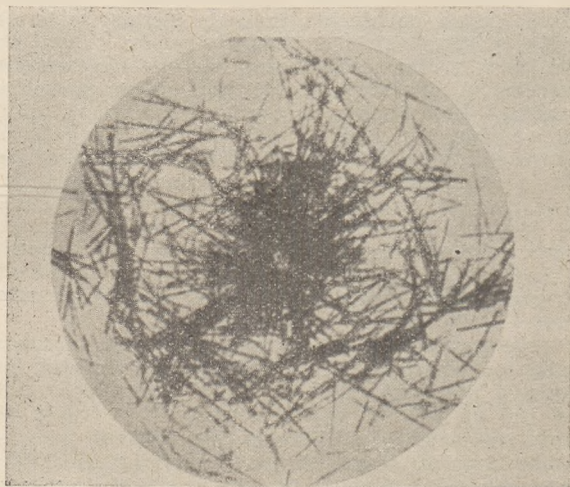
surowców wyjściowych: uaktywniony kaolin, wapno palone, cement portlandzki i półwodny gips.

Budnikow (3) przeprowadził próby w oparciu o zasadę otrzymania uwodnionego siarczany glinowo-wapniowego, tworzącego się w ośrodku zasadowym, przez działanie siarczany wapnia na uwodniony glinian wapnia. Dodatek składnika rozszerzającego dla powyższego cementu wynosił $5 \div 10\%$ a rozszerzalność liniowa dochodziła do $0,2\%$.

Otrzymano również z dodatnim wynikiem (4) (Kutateladze Ałasanija) cement ekspansywny, stosując jako dodatek naturalny surowiec glinowo-gipsowy, który po lekkim wyprażeniu dodawano w ilości $15 \div 20\%$ przy przemiale klinkru portlandzkiego.

Nową i ciekawą myślą było podjęcie przez Budnikowa (5) prób, mających na celu wyprodukowanie cementu ekspansywnego, rozszerzającego się nie na zasadzie tworzenia się uwodnionego siarczany glinowo-wapniowego lecz przez wykorzystanie drugiego składnika, którego zawartość w cemencie określona jest ściśle normami a mianowicie tlenku magnezu.

Jako surowca zawierającego tlenek magnezu uczony radziecki użył dolomitu prażonego w różnych temperaturach. Na podstawie szeregu przeprowadzonych prób określili on, że należy stosować dolomit prażony w temperaturze $800 \div 900^\circ\text{C}$ a dodatek jego do cementu portlandzkiego wystarczy w ilości $5 \div 10\%$.



Rys. 3

Nowe prace nad otrzymaniem cementu ekspansywnego przeprowadziliśmy w głównej mierze w oparciu o osiągnięcia radzieckie, uzyskane w produkcji cementu ekspansywnego na bazie cementu glinowego, uwodnionego glinianu wapnia i półwodnego gipsu.

Cement glinowy różni się zasadniczo od innych znanych nam cementów portlandzkich. Główną rolę odgrywa występujący w nim dużej ilości tlenek glinu w formie glinianów wapnia. Połączenia krzemianowe występują tu jako dwuwapniowy krzemian glinowy i ewentualnie krzemian dwuwapniowy.

Szybką hydratację cementu glinowego oraz wysokie wytrzymałości początkowe można zawdzięczać obecności glinianów. Gliniany wapnia hydratyzują w głównej mierze na $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, występując w formie heksagonalnych kryształów oraz na $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — w formie regularnych kryształów.

Uwodniony glinian wapnia otrzymaliśmy przez hydratację cementu glinowego z mlekiem wapiennym. Przy reakcji tej otrzymuje się przede wszystkim heksagonalne odmiany uwodnionego glinianu czterowapniowego, jak również uwodniony glinian dwuwapniowy.

Bardzo ważnym czynnikiem, zapewniającym otrzymanie dobrego cementu ekspansywnego jest sam sposób przygotowania glinianu. Proces ten związany jest z pochłanianiem dużej ilości wody i dlatego w czasie jego przebiegu należy używać nadmiaru wody.

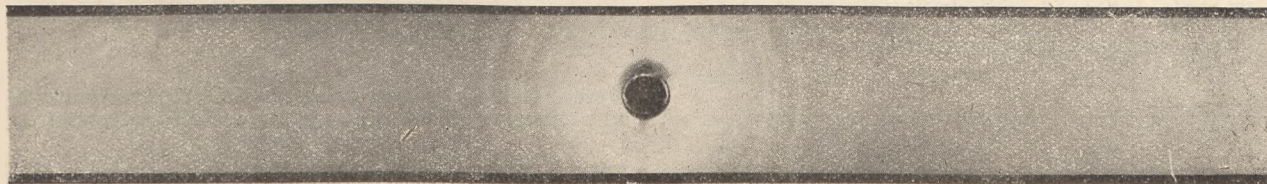
Zastosowanie odpowiednio silnego i intensywnego mieszanina jest również bardzo ważnym czynnikiem dla otrzymania dobrego glinianu wapnia,

Otrzymany uwodniony glinian wapnia poddaliśmy suszeniu i rozdrobieniu a następnie zmieszaniu z półwodnym zmielonym gipsem.

Uwodnione gliniany wapnia zmieniają w obecności gipsu proces hydratacji i — reagując ze sobą — powodują tworzenie się uwodnionego siarczanu glinowo-wapniowego $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

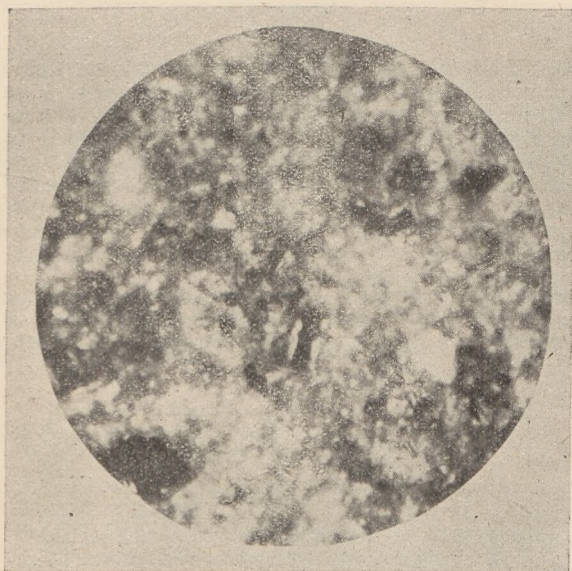
to wykorzystane jako czynnik dodatni z dwóch powodów:

1. siarczan glinowo-wapniowy reaguje szybko w fazie początkowej, to jest w czasie początkowego wiązania i twardnienia,
2. reakcja ta zachodzi w okresie, gdy zaprawa posiada wewnętrzną strukturę w formie żelu a więc po-



Rys. 4

Jak już poprzednio wspomnieliśmy, głównym składnikiem powodującym rozszerzalność zaprawy cementowej jest siarczan glinowo-wapniowy, który może występować w dwóch odmianach (6). Odmiana $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\div 32\text{H}_2\text{O}$, tak zwana wysokosiarczanowa i $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\div 12\text{H}_2\text{O}$ — niskosiarczanowa, występująca w postaci heksagonalnych płytek.



Rys. 5

Wysokosiarczanowa odmiana powstaje w wodnym środowisku zasadowym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przez działanie CaSO_4 na gliniany wapnia. Im wyższa jest koncentracja CaSO_4 w roztworze, tym mniejsza jest ilość uwodnionych glinianów wapnia, aż w końcu całkowicie przereagują z gipsem.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ posiada budowę w kształcie długich, heksagonalnych igieł. Stwierdzono, że siarczan glinowo-wapniowy, występujący w cemencie ekspansywnym, jest odmianą wysokosiarczanową (7). Wykonane u nas zdjęcie (rys. 1) preparatu cementu ekspansywnego w środowisku wodnym, po 16 godzinnej hydratacji, przedstawia kształtujące się igły wysokosiarczanowej odmiany uwodnionego siarczanu glinowo-wapniowego oraz pozostałe hydratyzujące składniki cementu ekspansywnego.

Dalsze zdjęcia (rys. 2 i 3) przedstawiają dobrze już wykształcone kryształy $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ — według Kühla i Bogue'a; podajemy je dla porównania.

Obecność odmiany wysokosiarczanowej potwierdza również diagram rentgenowski (rys. 4) związanego, stwardniałego cementu ekspansywnego, wyprodukowanego w Groszowicach, na którym, między innymi, występują linie odpowiadające związkowi $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Zjawisko występowania szybkiej ekspansji, na skutek powstawania siarczanu glinowo-wapniowego, zosta-

siada dużą plastyczność, a rozszerzalność liniowa idzie równomiernie, nie wywołując rys ani spękań.

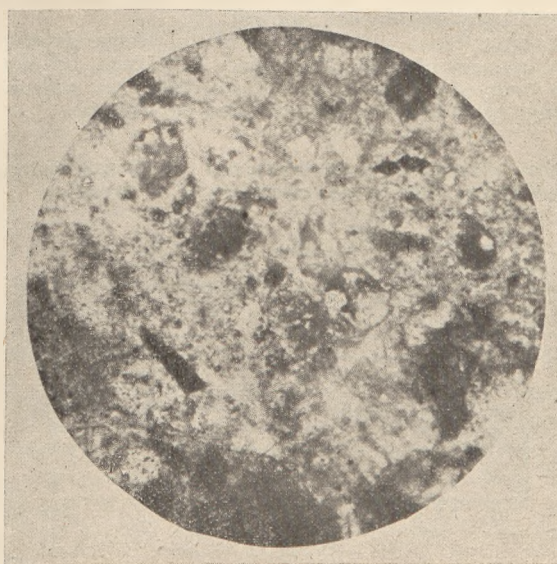
Wykonane u nas zdjęcie (rys. 5) przedstawia obraz szliflu cementu ekspansywnego w świetle przechodzącym po jednym dniu przechowania próby w wodzie, na którym widać żelowatą masę; zaś rysunek 6 przedstawia szlif cementu ekspansywnego przechowywanego przez 28 dni w kąpeli wodnej; na zdjęciu tym można wyraźnie zauważyć przejście masy w formę krystaliczną.

Teoretyczne wyliczenie (8) wskazuje, że na jedną część uwodnionego glinianu czterowapniowego należy użyć 1,78 części półwodnego gipsu.

$3(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 12(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) + \text{aq} = 4(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}) + \text{aq}$
Dla zabezpieczenia całkowitego przejścia reakcji należy jednak dodawać więcej gipsu.

Jest jeszcze druga przyczyna, dla której dodatek większej ilości gipsu jest konieczny, a mianowicie część półwodnego gipsu wchodzi w reakcję $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, występującą po zarobieniu w cemencie glinowym. Na skutek tej reakcji powstaje forma siarczanu glinowo-wapniowego, nie biorąca udziału w ekspansji zaprawy cementowej.

Nadmierna ilość gipsu powoduje nierównomierne pęcznienie i pękanie zaprawy. Nierównomierną zmianę objętości powoduje nie tylko zbyt duża zawartość gipsu lecz również zbyt wielka ilość uwodnionego glinianu wapnia.



Rys. 6

Przy przeprowadzonych próbach zauważyliśmy, że większy dodatek glinianu powoduje gwałtowne wiązanie zaprawy, z wydzielaniem dużej ilości ciepła, a następnie pojawiają się rysy na wykonanych próbkach.

Dozowanie składnika rozszerzającego przeprowadziliśmy w różnych stosunkach, z których najcharakterystyczniejsze podajemy w tablicy I.

Tablica I.

Stosunek gipsu do uwodnionego glin.	Rozszerzalność liniowa w ‰	Równomierność zmiany objętości	Czas wiązania w minutach	
			początek	koniec
$\frac{1,4}{1}$	0,1	dobra	2,5	6
$\frac{2,0}{1}$ 20% gipsu	0,24	dobra	3	9
$\frac{2,5}{1}$ 25% gipsu	0,44	dobra	3	7
$\frac{3,0}{1}$ 30% gipsu	0,75	dobra	2,5	6
$\frac{3,3}{1}$ 33% gipsu	1,14	dobra	2,5	6

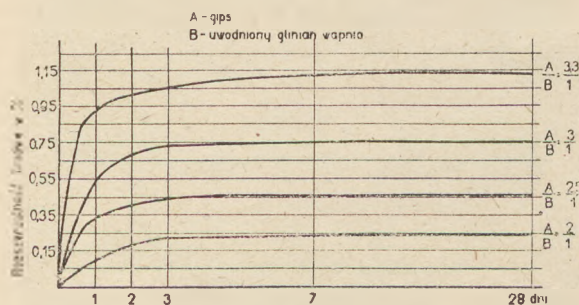
Jak wynika z tablicy I różny dodatek składnika rozszerzającego nie posiada zbyt dużego wpływu na czas wiązania. Cement ekspansywny charakteryzują bardzo krótkie okresy stonowania tak początek jak i koniec wiązania. Celem uzyskania powolniejszego wiązania cementu ekspansywnego — jak podaje literatura (9) — można stosować dodatek kwasu winowego lub ługów posulfitowych. Dodatki te trochę obniżają rozszerzalność liniową, jak również i wytrzymałości.

Naszym zdaniem, celem uzyskania wolniejszego czasu wiązania należy stosować dodatek uwodnionego glinianu wapnia prażonego w niższych temperaturach.

Dorywczo przez nas przeprowadzone próby wykazują, że przez niższą temperaturę prażenia uwodnionego glinianu wapnia uzyskuje się przedłużenie czasu wiązania z 2,5 min stanowiących początek tej reakcji i 6 min koniec — na 5 minut początek i 15 minut koniec przy jednoczesnym zachowaniu dobrych wytrzymałości i rozszerzalności liniowej.

Kwestię czasu wiązania cementu ekspansywnego pozostawiamy otwartą. Jest rzeczą konieczną, by przemysł budowlany wypowiedział się, jaki czas wiązania dla tego typu cementu najlepiej mu odpowiada.

Wpływ składnika rozszerzającego na rozszerzalność liniową (Próby przechowywane w wodzie).



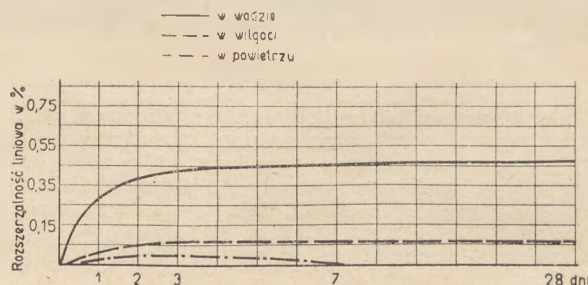
Wykr. 1

W zależności od procentowego dodatku składnika ekspansywnego, cement ekspansywny posiada różną rozszerzalność liniową. Badaliśmy ją na beleczkach $4 \times 4 \times 16$ cm przy pomocy aparatu Graf-Kaufmana. Jak wynika z wykresu nr 1 przy stosunku składnika rozszerzającego gipsu do uwodnionego glinianu wapnia

2:1 — rozszerzalność wynosiła 0,24%, przy stosunku 2,5:1 — 0,44%, przy stosunku 3:1 — 0,75%, zaś przy stosunku 3,3:1 — 1,14%.

Przy wyżej wspomnianych próbach, nawet przy stosunku gipsu do uwodnionego glinianu wapnia 3,3:1, równomierność zmiany objętości była dobra. Nie zauważono rys ani pęknięć. Nie zaobserwowano również jakichkolwiek zmian zewnętrznych, przechowując próby w różnych warunkach, a mianowicie na powietrzu, w wilgoci i w wodzie.

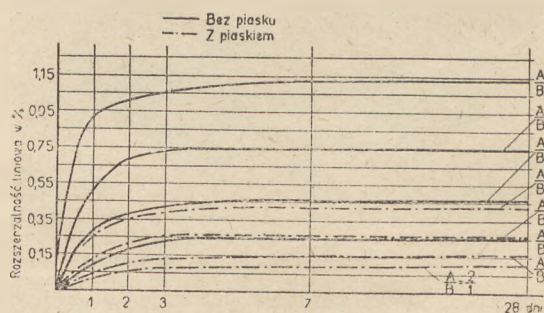
Rozszerzalność liniowa w zależności od przechowywania cementu ekspansywnego (w wodzie, wilgoci i na powietrzu).



Wykr. 2

Dla zbadania, jaki wpływ na rozszerzalność liniową mają warunki przechowywania prób w wodzie, w wilgoci i na powietrzu, poddaliśmy je badaniom. Jak wynika z wykresu 2 w próbach przechowywanych w wodzie, ekspansja jest największa, w wilgoci następuje zmniejszenie rozszerzalności, a w próbach przechowywanych na powietrzu następuje załamanie krzywej i rozszerzalność zaczyna się obniżać a nawet spada do zera.

Rozszerzalność liniowa cementu ekspansywnego, zaprawy cementowej oraz cementowo-piaskowej w stosunku 1:2 (Próby przechowywane w wodzie).



Wykr. 3

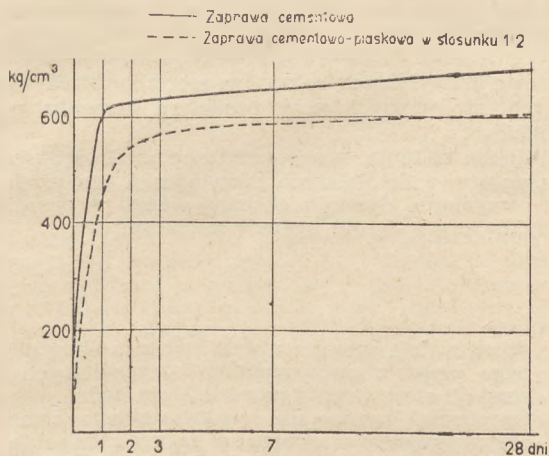
Powodem tego jest fakt, że — wskutek niedostatecznej ilości wody następuje niepełne przereagowanie składników cementu ekspansywnego. Dla cementów tego typu musi być zagwarantowana odpowiednia ilość wilgoci, a następnie zmiana środowiska dla związanej i stwardniałej zaprawy, może wywołać niepożądane naprężenia, w następstwie czego mogą pojawić się rysy i pęknięcia.

Przeprowadziliśmy również badania rozszerzalności liniowej prób wykonywanych z zaprawy cementowo-piaskowej w stosunku 1:2 oraz samej zaprawy cementowej. Jak widać z wykresu 3 rozszerzalność liniowa zaprawy cementowo-piaskowej jest o wiele niższa niż ta, do której użyto tylko cementu.

Ilość dodawanej wody do cementu była badana z punktu widzenia wykonania plastycznej zaprawy, która w krótkim okresie czasu dałaby się dobrze wyrobić. Dla każdego cementu ekspansywnego należy wypróbować potrzebną ilość wody. Ustaliliśmy, że cementy o składzie podanym w tabeli I wymagają 35÷45% wody do zaprawy cementowej, zaś 14÷16% dla zaprawy cementowo-piaskowej.

Z uwagi na przeznaczenie cementu ekspansywnego do specjalnych robót — drugą bardzo ważną, poza ekspansją, jego właściwością jest wodoszczelność. Cement ekspansywny powinien być zupełnie wodoszczelny, gdyż w przeciwnym wypadku nie odpowiada stanianym mu wymaganiom.

Wytrzymałość cementu ekspansywnego na ściskanie w kg/cm^2 .

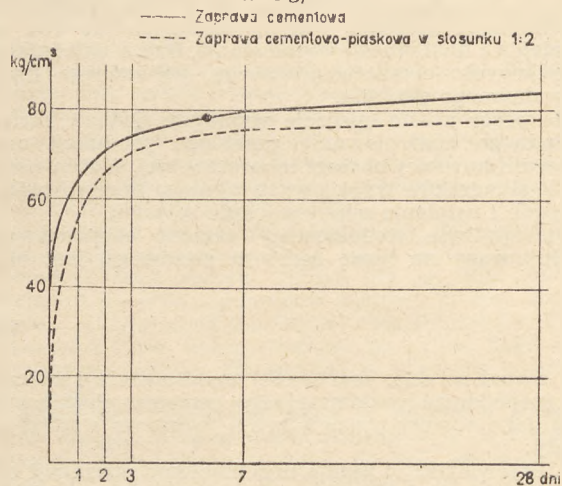


Wykr. 4

Przeprowadzone próby wykazały wodoszczelność cementu.

Oznaczenie własności wytrzymałościowych przeprowadziliśmy z samej zaprawy cementowej oraz cementowo-piaskowej na beleczkach $4 \times 4 \times 16$ cm. Ponieważ

Wytrzymałość cementu ekspansywnego na zginanie w kg/cm^2 .



Wykr. 5

Próby przeprowadziliśmy pod ciśnieniem wody do pięciu atmosfer. Ciśnienie to zwiększaliśmy w przeciągu 24 godzin od jednej do pięciu atmosfer, utrzymując następnie ciśnienie pięciu atmosfer w przeciągu trzech dni.

w projekcie norm radzieckich wytrzymałość na ściskanie przeprowadza się na sześcianach $2 \times 2 \times 2$ cm — przeprowadziliśmy dla porównania próby na takich kostkach. Porównawcze wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Porównanie własności fizycznych wodoszczelnego cementu ekspansywnego wyprodukowanego w Groszowicach z projektowanymi w normach radzieckich

Własności fizyczne	Wodoszczelny cement ekspansywny wg. proj. norm radzieckich	Wodoszczelny cement ekspansywny wyprodukowany w Groszowicach
1. Równomierność zmiany objętości	równomierna zmiana objętości przy badaniu w wodzie i na gorąco	równomierna zmiana objętości przy badaniu w wodzie i na gorąco
2. Czas wiązania: a) początek nie wcześniej niż po upływie b) koniec nie później niż po upływie	2,5 minuty 5,0 minut	2,5 minuty 6,0 minut
3. Pozostałość: a) na sicie 900 oczek/cm ² nie powinna przekraczać b) na sicie 4900 oczek/cm ² nie większa jak	12% 25%	4,0% 8,2%
4. Wytrzymałość na ściskanie sześcianów $2 \times 2 \times 2$ cm wykonanych z ciasta cementowego o normalnej gęstości, zanurzonych do wody po upływie godziny od rozpoczęcia zarabiania powinna być nie mniejsza a) po upływie sześciu godzin b) po trzech dniach c) po 28 dniach	100 kg/cm^2 400 kg/cm^2 600 kg/cm^2	beleczek $4 \times 4 \times 16$ cm sześcianów $2 \times 2 \times 2$ cm 339 kg/cm^2 310 kg/cm^2 640 kg/cm^2 602 kg/cm^2 690 kg/cm^2 658 kg/cm^2
5. Rozszerzalność liniowa graniastosłupów o wymiarach $3 \times 3 \times 10$ cm, zanurzonych do wody po upływie godziny od rozpoczęcia zarabiania z ciasta cementowego o normalnej gęstości a) po upływie doby powinna być: nie mniejsza od nie większa od b) po trzech dobach przyrost w stosunku do wielkości rozszerzania się w ciągu pierwszej doby nie większy od	0,2% 1,0% 15 %	beleczki $4 \times 4 \times 16$ cm 0,55% 22 %
6. Wodoszczelność stwardniałego cementu z ciasta o normalnej gęstości po upływie godziny od rozpoczęcia zarabiania przy stałym ciśnieniu 1 atm. a) ukazanie się filtracji nie wcześniej niż po upływie 1) ukazanie się filtracji nie wcześniej niż po upływie 2) zatrzymanie filtracji nie wcześniej niż po upływie b) przy stopniowym podwyższaniu ciśnienia do 5 atm. w ciągu 3 dób od chwili zatrzymania filtracji powinien być	30 minut 5 godzin wodoszczelny	wodoszczelny wodoszczelny wodoszczelny

Własności wytrzymałościowe wodoszczelnego cementu ekspansywnego przedstawiają wykresy 4 i 5.

Dla porównania podajemy własności fizyczne, jakim powinien odpowiadać wodoszczelny cement ekspansywny, według projektu norm radzieckich, oraz własności wodoszczelnego cementu ekspansywnego, wyprodukowanego w Groszowicach.

Należy zaznaczyć, że produkcja cementu ekspansywnego w zasadzie jest prosta. Poza przygotowaniem uwodnionego glinianu wapnia ogranicza się ona do zmielenia i dokładnego wymieszania trzech składników wyjściowych: cementu glinowego, półwodnego gipsu i uwodnionego glinianu.

Na pozór proste operacje wymagają jednak bardzo dokładnego kontrolowania przebiegu produkcji oraz wykwalifikowanej obsługi laboratoryjnej. Każda nowa partia składników wyjściowych wymaga przeprowadzenia prób i ustalenia odpowiedniego zestawu.

Niewątpliwie wodoszczelny cement ekspansywny, produkowany na bazie cementu glinowego, jest naj-

lepszym z cementów ekspansywnych dotychczas nam znanych. Z uwagi jednak na to, że cement glinowy jest materiałem deficytowym, a produkcja u nas w kraju uzależniona jest od importu, dlatego też należy szukać jeszcze innych rozwiązań produkcji cementu ekspansywnego, a mianowicie w oparciu o wysokowartościowe cementy portlandzkie.

Do produkcji cementu ekspansywnego próbowaliśmy zastosować, jako zasadniczy składnik, cement szybko-sprawy. Produkowany u nas cement szybko-sprawy metodą prof. inż. J. Grzymka (10) miałyby tę wyższość nad cementami boksytowymi, że wytwarzany jest nie na bazie deficytowych boksytów, lecz z surowców krajowych, stosowanych przy produkcji cementu portlandzkiego.

Wstępne badania, przeprowadzone w Groszowicach, dają podstawę do dalszych doświadczeń mających na celu otrzymanie cementu ekspansywnego w oparciu o produkowany w kraju cement szybko-sprawy.

WNIOSKI

Z uwagi na duże możliwości zastosowania i znaczenie gospodarcze wodoszczelnego cementu ekspansywnego, jako nowego u nas w kraju tworzywa wiążącego, należy:

1. Przewidzieć w planie uruchomienie produkcji cementu ekspansywnego na bazie cementu glinowego.
2. Spopularyzować stosowanie cementu ekspansywnego w budownictwie.
3. Instytut Techniki Budowlanej powinien przejąć

opracowanie sposobu użycia cementu ekspansywnego wraz z opracowaniem szczegółowych instrukcji stosowania i przeszkolenia kadr.

4. Opracować normy dla wodoszczelnego cementu ekspansywnego w oparciu o normy radzieckie.
5. Doprowadzić dalsze prace badawcze nad otrzymaniem cementu ekspansywnego na bazie cementu szybko-sprawy, produkowanego w kraju z surowców normalnie używanych do produkcji cementu portlandzkiego.

LITERATURA:

1. Wodoszczelny cement ekspansywny i jego zastosowanie w budownictwie — Prof. dr Michajłow
2. Traité des matériaux de construction, str. 198 — M. Durieux
3. Stroitelnyje materialy — str. 36
4. „Cement“ — 1953 nr 3
5. Kutateladze — Rasszyriajuszczyjsia cement na bazie portlandcimenta s dobawkoi gazi. — 1952 nr 4

6. Budników — Rasszyriajuszczyjsia portlandcement biez obrazowanja hydrosulfoaluminata — str. 419
7. Portland Cement — Bogue — str. 83
8. Zement Chemie — H. Kühl
9. Wodoszczelny cement ekspansywny — prof Michajłow
10. Inwestycje rok I. N. 4/8. 1951 Szybko-sprawy cement „450“ — J. Grzymek

Przemysł materiałów budowlanych w walce o podniesienie stopy życiowej mas pracujących

W dniu 5 grudnia bież. roku odbyła się w Warszawie narada aktywu partyjno-gospodarczego przemysłu materiałów budowlanych, na której poddano krytyce dotychczasową pracę poszczególnych gałęzi przemysłu oraz szczegółowo przeanalizowano zadania im postawione przez IX Plenum Komitetu Centralnego P.Z.P.R.

W naradzie, której przewodniczył zastępca kierownika Wydziału Przemysłu Ciężkiego Komitetu Centralnego ob. Jan Parol, wzięli udział między innymi: Wiceprezes Rady Ministrów Stefan Jędrychowski, Kierownik Ministerstwa Przemysłu Materiałów Budowlanych Jerzy Grzymek, Minister Budownictwa Miast i Osiedli Roman Piotrowski, Prezes Centralnego Urzędu Geologii Andrzej Bolewski, przedstawiciel Związków Zawodowych Wolski, dyrektorzy

Centralnych Zarządów podległych Ministerstwu Przemysłu Materiałów Budowlanych, dyrektorzy zakładów. Referat, w którym zostały omówione dotychczasowe osiągnięcia przemysłów należących do resortu, wyliczone wszystkie błędy i niedociągnięcia w ich pracy oraz przedstawione szczegółowe plany działalności na okres ostatnich dwóch lat Planu Sześcioletniego — wygłosił minister Grzymek.

Wielogodzinną dyskusję, w której zabierało głos kilkudziesięciu uczestników narady, zakończył dłuższym przemówieniem Wicepremier Jędrychowski.

Treść jego przemówienia oraz referat ministra Grzymka zamieścimy w najbliższym numerze naszego miesięcznika.

K. Z.

Książka techniczna nauczy Cię — sprawniej i szybciej wykonywać normy produkcyjne — podnosić jakość produkcji — oszczędzać czas, siły i mnożyć zarobki.

Mgr inż. Anna Skalicka

Instytut Technologii Krzemianów
Warszawa

4. 7. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Lądowej.

Plastyczność w technologii produkcji cementu, zapraw i betonów

I.

Stosując metodę mokrą produkcji cementu, technolodzy muszą rozwiązać dwa podstawowe zagadnienia — zagadnienie dobrego wymieszania surowca oraz transportu wewnętrznego tego surowca od urządzeń mielących i mieszających do pieca. Zagadnienia te, ze względu na specyficzne cechy gęstych zawiesin — szlamów, z którymi mamy do czynienia w dziale surowcowym cementowni, nie są łatwe.

Szlamy, błota, pasty i wszelkie gęste zawiesiny zachowują się w czasie przepływu i mieszania zupełnie inaczej niż zwykle ciecze, tak zwane newtonowskie. Dla zwykłych cieczy dowolnie małe naprężenie styczne powoduje ich płynność. Gęste zawiesiny natomiast są cieczami plastycznymi, to znaczy posiadającymi taką cechę, w wyniku której najmniejszy przepływ następuje wtedy, gdy naprężenie styczne τ działające w danym miejscu, jest wyższe od pewnej wartości τ_0 .

Podczas gdy dla cieczy newtonowskich gradient, czyli przyrost i zmniejszenie prędkości, jest proporcjonalny do naprężenia stycznego, dla cieczy plastycznych stopień prędkości jest proporcjonalny do różnicy między naprężeniem τ i τ_0 . τ_0 jest naprężeniem charakterystycznym dla danej cieczy, poniżej której traci ona płynność.

Powyższe wyraża się równaniem:

$$\tau - \tau_0 = -\eta \frac{du}{dy}$$

Współczynnik η nazywamy współczynnikiem plastyczności. Na wykresie, na którym na jednej osi będziemy odkładać naprężenie τ , a na drugiej gradient prędkości, ciecz plastyczna będzie przedstawiona prostą przecinającą oś naprężeń w odległości τ_0 od początku układu.

Nachylenie tej prostej odpowiadać będzie plastyczności danej zawiesiny gęstej.

Linie lepkości tej cieczy uzyskamy łącząc początek układu z dowolnym punktem na prostej plastyczności.

Nachylenie jej równe będzie lepkości; będzie ono tym mniejsze im dalej od początku układu oberzemy punkt na krzywej plastyczności, to znaczy im większe będzie naprężenie.

Fakt zmniejszania się lepkości cieczy plastycznych przy wzroście naprężenia stycznego ma praktyczne zastosowanie przy zagadnieniach transportu cieczy plastycznych, w danym wypadku szlamów, rurociągami.

Przy niskich prędkościach przepływu szlamu i w ogóle gęstych zawiesin nosi charakter przepływu plastycznego, przy wyższych prędkościach staje się przepływem burzliwym.

Analogiczne zjawisko występuje przy mieszaniu szlamów. Uruchomienie mieszadła następuje przy przekroczeniu minimum obciążenia odpowiadającego punktowi płynności. W miarę zwiększania szybkości obrotów mieszadła lepkość cieczy mieszanej — w danym wypadku szlamu — maleje. Ponieważ zużycie mocy na mieszanie zależy od lepkości — zagadnienie to ze względów ekonomicznych powinno być wzięte pod uwagę przy rozwiązywaniu problemu mieszania szlamów w zbiornikach.

Ustalenie optimum szybkości przepływu gęstych zawiesin-szlamów, błot, past ma istotne znaczenie ekonomiczne dla przepustowości urządzeń transportowych i zużycia mocy na wymieszanie.

Podstawowe jednak znaczenie dla zagadnienia mieszania i transportu szlamów mają ich cechy fizyczne — plastyczność i ciężar właściwy. Zmniejszenie mocy potrzebnej do transportu szlamów od młynów surowca do basenów i dalej do pieców oraz dobre

wymieszanie ich w zbiornikach, przede wszystkim w zbiornikach korekcyjnych, jest bardzo istotnym zagadnieniem techniczno-ekonomicznym.

Technolodzy przemysłu cementowego na przestrzeni szeregu lat rozwiązywali to zagadnienie przez zmniejszenie ciężaru właściwego szlamów — w praktyce przez zmniejszanie masy surowcowej w szlamie, a zwiększanie zawartości wody.

Nadmierne „rozcieńczanie“ szlamów jest jednak nad wyraz nieekonomiczne. Duże ilości wody w szlamie powodują duże zużycie paliwa dla jej odparowania, pociągają za sobą konieczność budowy pieców obrotowych o długiej strefie podgrzewania i suszenia. Z konieczności duże ilości szlamów powodują jako konsekwencję budowę zbiorników o wielkich pojemnościach itd.

Rozpiętość zawartości wody w szlamach stosowanych obecnie w przemyśle cementowym jest bardzo znaczna. Waha się ona od 36% do 52% (wg P. Budnikowa, G. Kukolewa i W. Leszowej) w stosunku do wagi szlamu.

Ta duża rozpiętość uwarunkowana jest składem surowca wyjściowego danego szlamu. Według prof. Hansa Kühla (Zement Chemie T. I) o ilości dodawanej wody decydują substancje ilaste, znajdujące się w zestawie surowcowym i ich plastyczność.

Zagadnienie zmniejszenia zawartości wody w szlamie, ze względu na swoje znaczenie ekonomiczne, jest jednym z istotnych problemów, absorbujących naukowców i technologów przemysłu cementowego.

Zagadnienie to współcześnie rozwiązane jest dwójako. W niektórych krajach stosowane są specjalne filtry, przez które przepuszcza się szlam bezpośrednio przed podaniem go do pieca. Stosowane filtry Oliver Imperial obniżają zawartość wody mniej więcej do 18%. Są one jednak, jak wykazuje praktyka szeregu cementowni zagranicznych, nieekonomiczne przede wszystkim ze względu na ogromne zużycie energii.

Szerokie zastosowanie znajduje w ostatnich latach dodawanie do szlamów plastyfikatorów — środków upłynniających. Dzięki ich użyciu można uzyskać większą płynność, przy zmniejszonej zawartości wody.

Mechanizm działania plastyfikatorów nie jest dostatecznie naukowo sprecyzowany. Istnieje przy tym szereg rozbieżnych poglądów na to zagadnienie.

Literatura podaje wiele teorii upłynniania szlamów. Między innymi prof. H. Kühl powołuje się na Vierheller, twierdzącego, że środek upłynniający sprzyja tworzeniu się warstwy zwilżającej cząsteczkę gliny i przez to zmniejsza się ilość wody zarobowej. Według Prussinga dodanie elektrolitu zmienia warunki trwałości koloidalnych cząsteczek.

Prof. Budnikow tłumaczy proces upłynniania — rodzajem adsorpcji jonów. Przy intensywnej adsorpcji anionów, zwłaszcza OH, na skutek ujemnego naładowania się cząsteczek i ich wzajemnego odpychania, następuje upłynnienie. Jeśli jednak koncentracja OH przekroczy pewną granicę — następuje ponowne zaęszczenie. Silniejsza adsorpcja kationów powoduje szybką koagulację koloidów.

Przypuszczenie, że działanie plastyfikatorów polega na zmianie napięcia powierzchniowego nie znalazło potwierdzenia w pomiarach przeprowadzonych przez Zakład Fizyko-Chemii Instytutu Technologii Krzemianów. Badanie przeprowadzone zostało przez ustalenie zmian napięcia powierzchniowego roztworów wodnych z stale wzrastającą zawartością ługu posulfitowo-pofermentacyjnego, stosowanego u nas do upłynniania szlamów. Zawartość ługu ustalono w granicach stosowanych w praktyce ilości dodatków.

Oznaczanie napięcia powierzchniowego przeprowadzono równoległe metodą statyczną, stalogramatyczną i pęcherzykową.

Uzyskane wyniki, stwierdzające małe różnice napięcia powierzchniowego dla różnych roztworów, nie pozwalają wyciągnąć wniosków, dotyczących działania plastyfikatorów przez zmniejszenie napięcia powierzchniowego.

Literatura podaje wyniki szeregu badań, przeprowadzonych dla uzyskania maksymalnego obniżenia zawartości wody w szlamie przez stosowanie dodatków upłynniających.

Efekt ten uzyskuje się przez stosowanie alkaliów i soli alkalicznych. Najlepsze wyniki daje stosowanie wodorotlenku sodu, węglanu sodu i krzemianu sodu.

Stosowanie tych elektrolitów jest jednak nieekonomiczne. Opierając się na doświadczeniach radzieckich, Instytut Technologii Krzemianów przeprowadził próby upłynnienia szlamów cementowych przez zastosowanie dodatku ługów pofermentacyjno-posulfitynych. W pierwszym etapie badań stosowano ług z jednego zakładu papierniczego o składzie:

Zawartość suchej substancji	— 82 g/litr
„ popiołu	— 5 „
„ sulfoligniny	— 47 „
„ cukrów	— 7 „
„ alkoholu	— ślady
ciężar właściwy	— 1,04 g/cm ³
skład popiołu: SO ₃	— 34,0%
CaO	— 39,0%
Na ₂ O	— 16,59%
SiO ₂	— 7,8%
MgO	— 0,87%
Fe ₂ O ₃	— 0,73%

Badania prowadzone były przy użyciu szlamu z cementowni „Wiek“, później kolejno ze szlamami wszystkich cementowni.

Dla oznaczania wiskozy zastosowano wiskozymetr rozpliwowy Sutharda. Jest on wprawdzie niezbyt precyzyjny, ale dla gęstych zawiesin bardziej odpowiedni niż wypływowe typu Englera i mniej skomplikowany niż wiskozymetry ciśnieniowe typu Holderbanka. Wiskozymetr ten był zresztą dogodny ze względu na to, że jest powszechnie stosowany w przemyśle cementowym, co pozwalało uzyskać płynności szlamów stale porównywać z płynnością szlamów fabrycznych.

Ponieważ przebieg prób laboratoryjnych i przemysłowych oraz uzyskane wyniki zostały dość szczegółowo omówione w Biuletynie ITK (Cement nr 11 rok 52), ograniczę się wyłącznie do podania pewnych danych wynikowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek ługu posulfitywno-pofermentacyjnego pozwala — przy zmniejszonej zawartości wody — utrzymać płynność szlamu, odpowiadającą wymaganiom fabrycznym. Dla poszczególnych cementowni ustalono optimum dodatku ługu, pozwalające na maksymalne obniżenie wody w szlamie. Optimum to prawie dla wszystkich szlamów wynosi około 3% ługu w stosunku do masy szlamu. Dalsze powiększenie dodatku ługu powodowało wzrost upłynnienia w małym stopniu.

Przez równoczesne zastosowanie dwóch środków upłynniających uzyskano dalsze upłynnienie szlamu. Jako drugi dodatek zastosowany został żużel wielkopiecowy o składzie:

SiO ₂	— 35,32%
FeO	— 0,67 „
Al ₂ O ₃	— 13,13 „
CaO	— 44,73 „
MgO	— 5,13 „
SO ₃	— 0,05 „
S	— 1,16 „

(skład żużla stosowanego w czasie prób przemysłowych w cementowni „Wiek“, dn. 9. VII. 52 r.).

Przeprowadzone próby potwierdziły dane z literatury, że stosowanie kombinacji dwóch środków upłynniających pozwala na uzyskanie lepszych efektów. Podawanych przez literaturę kombinacji z zastosowaniem sody i ługu sodowego nie stosowaliśmy ze względu na ich deficytowość.

Próby zastosowania szkła wodnego wykazały, że jest to silny środek upłynniający — przy niewielkim jednak zwiększeniu tego dodatku następuje gwałtowne zagęszczenie. Ustalenie dokładnej granicy jest na ogół trudne ze względu na szereg pobocznych, nieuchwy-

nych czynników. W ruchu fabrycznym, gdzie dozowanie nie może być tak precyzyjne jak w laboratorium, stosowanie szkła wodnego jest więc niewskazane.

Przez zastosowanie kombinacji ługu pofermentacyjno-posulfitywnego i żużla do szlamu z cementowni „Wiek“, uzyskano przy próbach laboratoryjnych jego płynność wymaganą w procesie technologicznym już przy zawartości 34% wody, a więc mniejszej o 7÷8% od normalnej jej zawartości w szlamie podawanym do pieców.

Przeprowadzone próby na skalę przemysłową całkowicie potwierdziły powyższe wyniki.

Tablica I
Wpływ dodatku 3% ługu oraz żużla na lepkość szlamu
Szlam fabryczny z dodatkiem 3% ługu

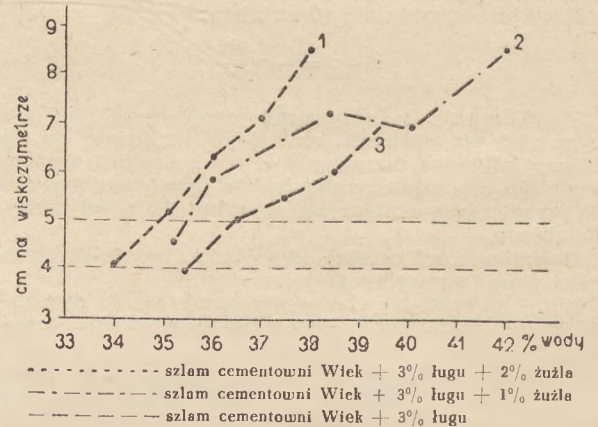
Ilość wody w %	35,4	36,4	37,4	38,4	39,4
rozpliw na tarczy w cm	4,0	4,9	5,4	6,0	6,9

Szlam fabryczny z dodatkiem 3% ługu i 1% żużla

Ilość wody w %	35,2	36,0	38,5	40,2	42,0
rozpliw na tarczy w cm	4,3	5,8	6,5	7,2	8,5

Szlam fabryczny z dodatkiem 3% ługu i 2% żużla

Ilość wody w %	34,0	35,2	36,0	37,0	38,0
rozpliw na tarczy w cm	4,1	5,1	6,2	7,0	8,5



Rys. 1

Ze względu na konieczność utrzymywania stale w zbiornikach kilkudniowego zapasu szlamu, konieczne było ustalenie, czy po upływie czasu nie następuje wtórne gęstnienie szlamu. Szereg przeprowadzonych prób pozwolił stwierdzić, że zjawisko to zachodzi w minimalnym stopniu, nie mogącym zakłócić procesu technologicznego.

Istotnym zagadnieniem jest sprawa warunków technicznych dla stosowanych ługów posulfitywnych. Dla sprecyzowania, w jakim stopniu skład chemiczny ługu wpływa na zagadnienie upłynnienia szlamów, przeprowadzono szereg prób, stosując do jednego stale szlamu dodatek różnych ługów, pochodzących z kilku zakładów papierniczych. Stosowano też ługi nie poddawane procesowi fermentacji oraz ługi zagęszczone mniej więcej do 50%. Zamieszczony przykładowo wykres wskazuje na niewielkie stosunkowo odchylenia w wynikach.

Przeprowadzone próby wykazały, że różnice istniejące między ługami z kilku zakładów papierniczych i wahania jakości ługów z jednego i tego samego zakładu, nie mają zasadniczego znaczenia.

Ze względu na ułatwioną kontrolę w ruchu fabrycznym zagadnienie to ma istotne znaczenie.

Wstępne próby laboratoryjne upłynnienia szlamów w podwyższonej temperaturze (45÷50°C) i próby fabryczne przeprowadzone przy temperaturze wahają-

cej się w granicach 40÷45 °C wykazały dodatni wpływ temperatury.

Wyniki te zgadzają się z ogólnie znanymi pojęciami o spadku lepkości cieczy przy wzroście temperatury.

Badania przeprowadzone ze szlamami różnych cementowni pozwoliły ustalić, że stopień upłynnienia szlamów o różnym składzie chemicznym tymi samymi dodatkami waha się. Jest to zresztą oczywiste. Na wstępie omówione zostało zagadnienie wpływu poszczególnych składników masy surowcowej na plastyczność szlamów. Niewątpliwie środki upłynniające w różnym stopniu oddziałują na poszczególne składniki: ilaste, margliste itp.

Tablica II

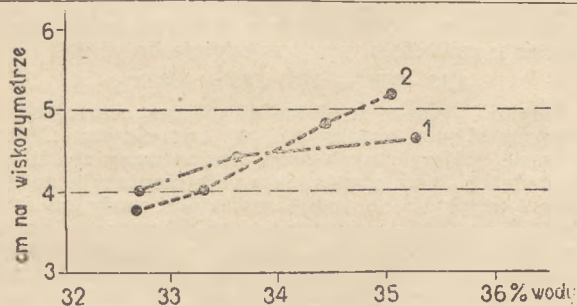
Wpływ dodatku 10% i 50% ługu na lepkość szlamu

Szlam cementowni „Szczałkowa“ z dodatkiem 10% ługu z papierni „Klucze“. Dodatek wynosi 3% w stosunku do masy szlamu.

% wody	32,7	33,6	35,3
Rozpływ na tarczy w cm	4,0	4,4	4,6

Szlam cementowni „Szczałkowa“ z dodatkiem 50% ługu z papierni w Włocławku. Dodatek wynosi 0,5% w stosunku do masy szlamu.

% wody	32,7	33,3	34,4	35,0
Rozpływ na tarczy w cm	3,8	4,0	4,8	5,1



Szlam cementowni Szczałkowa z dodatkiem:

— 3% ługu 10% z Klucze

- - - - - 0,5% ługu 50% z Włocławka

Rys. 2

Wpływ posiada także technika wstępna obróbki surowca. Ciekawy przykład podaje prof. H. Kühn (Zement Chemie t. I). Stosując gęsty szlam przygotowany na glinie surowej, uzyskano przez działanie alkalicznych środków upłynniających obniżenie wody zarobowej z 38,5% do 33,5%. Przy zastosowaniu tych samych środków upłynniających do szlamu sporządzonego z tej samej gliny, ale wysuszonej uprzednio, uzyskano obniżenie wody zarobowej z 37% do 36%.

Przy przeprowadzeniu doświadczeń w Instytucie Technologii Krzemianów ustalono poważne upłynnienie szlamów w cementowni „Wiek“, „Wysoka“, „Szczałkowa“. Zwraca uwagę stosunkowo mały efekt uzyskany przy próbach ze szlami cementowni „Rejowiec“. Niewykluczone, że powoduje to kreda, będąca składnikiem mieszanki surowcowej tego zakładu. Obecny stan badań nie pozwala jednak na ścisłą odpowiedź na to zagadnienie. Niewyjaśniony jest także powód nieuzyskania pozytywnych wyników przy zastosowaniu ługów do szlamu w cementowni „Wejherowo“.

Dla ustalenia mechanizmu działania środków upłynniających na szlamy o różnym składzie, należało by, między innymi, przeprowadzić próby upłynnienia poszczególnych składników szlamów.

Działanie upłynniaczy zależy też prawdopodobnie od procentu zawartości różnych frakcji w szlamie.

Próby przeprowadzone w ITK dały ciekawe wyniki. Szlam cementowni „Wierzbiica“ rozdzielony został przy pomocy sit na poszczególne frakcje (użyte zostały sита o otworach 0,2 mm, 0,1 mm, 0,075 mm i 0,060 mm).

Ustalono płynność szlamu, uzyskanego z poszczególnych frakcji oraz wzrost płynności pod wpływem dodatku ługu posulfitowo-pofermentacyjnego.

Oznaczona została zawartość CaCO₃ każdej frakcji.

Przeprowadzone próby pozwoliły ustalić, że frakcje o wielkości ziarna powyżej 0,075 mm zatracają cechy cieczy plastycznych. Przy zarobieniu wodą następuje bardzo szybkie jej oddzielenie od zawartej w niej suchej substancji.

Tablica III

Zawartość CaCO₃ we frakcjach szlamu z cementowni „Wierzbiica“

Rodzaj próby	Ilość CaCO ₃ w %
Szlam normalny	80,6%
Pozostałość na sicie o oczkach 0,2 mm	86,4%
„ „ „ „ „ 0,1 „	85,2%
„ „ „ „ „ 0,075 „	84,1%
„ „ „ „ „ 0,060 „	87,1%
Frakcja najdrobniejsza przechodząca przez sito o wielkości oczek 0,060 mm (10 000 ocz/cm ²)	80,1%

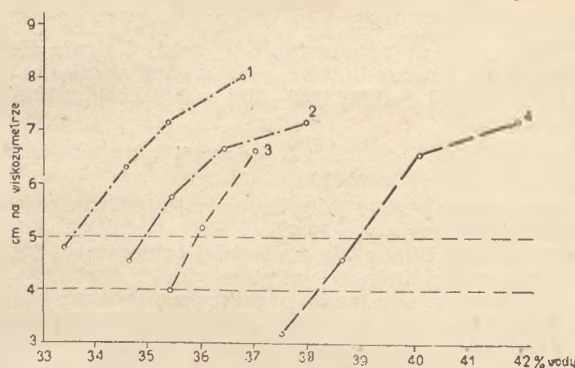
Frakcja najdrobniejsza, poniżej 0,060 mm, posiada viskozę większą od szlamu fabrycznego. Na przykład rozpływ 5,0 na tarczy viskozymetru Sutharda został osiągnięty przy zawartości mniej więcej 39% wody, podczas gdy dla zwykłego szlamu taki rozpływ uzyskany został już przy zawartości około 36% wody (rys. 3).

Zastosowanie dodatku ługu posulfitowo-pofermentacyjnego pozwoliło stwierdzić silny wpływ środków upłynniających na najdrobniejszą frakcję.

Systematycznie przeprowadzone badania pozwolą niewątpliwie na ścisłe ustalenie wpływu wielkości ziarna na plastyczność szlamów i oddziaływanie na nie upłynniaczy.

Jak wspomniano, obniżenie zawartości wody w szlamie cementowym pozwala na osiągnięcie istotnych korzyści ekonomicznych. Poważnie wzrasta wydajność urządzeń transportujących szlam — rurociągów i pomp.

Stosując szlamy o większej zawartości suchej substancji wykorzystuje się lepiej zbiorniki, baseny. Należy zaznaczyć, że dodawanie ługu do młynów surowca wpływa dodatnio na ich wydajność. Podstawowe jednak znaczenie posiada uzyskana oszczędność paliwa i zwiększona wydajność pieców cementowych.



— szlam cementowni Wierzbiica
- - - - - szlam cementowni Wierzbiica + 3% ługu
- · - · - frakcja poniżej 0,060 mm
· · · · · frakcja poniżej 0,060 mm + 3%

Rys. 3

Przyjmujemy, że średnia zawartość wody w szlamie cementowni „Wiek“ wynosi 41% (faktycznie waha się w granicach 39÷47%).

Zakładając, że z 1,5 kg suchej mieszanki surowca otrzymuje się 1 kg klinkru, wówczas na 1 kg klinkru należy wyparować

$$\frac{41}{59} \cdot 1,5 = 1,04 \text{ kg wody}$$

Zawartość ciepła w tej ilości pary wodnej, przy temperaturze gazów odlotowych z pieca cementowego = 300 °C i temperaturze otoczenia = 20 °C będzie wynosiła

$$Q = 1,04 [595 + 0,458 (300 - 20)] = 752 \text{ kcal/ kg klinkru}$$

Przyjmując, że rozchód paliwa wynosi 35% w stosunku do wagi klinkru, otrzymamy zużycie paliwa na kg klinkru, wynoszące $0,35 \times 5200 = 1820$ cal.

Tablica IV.

Wiskoza szlamu i jego frakcji z cementowni „Wierzbica“

Szlam normalny

Ilość wody w %	35,4	36,0	37,0
Rozpływ na tarczy wiskoz w cm	4,0	5,2	6,6

Szlam z dodatkiem 3% ługu

Ilość wody w %	33,4	34,5	35,3	36,7
Rozpływ na tarczy wiskoz w cm	4,8	6,3	7,1	8,0

Frakcja szlamu poniżej 0,060 mm

Ilość wody w %	37,5	38,6	40,1	42
Rozpływ w cm	3,2	4,6	6,6	7,2

Frakcja poniżej 0,060 mm z dod. 3% ługu

Ilość wody w %	34	34,6	35,4	36,4	37,9
Rozpływ w cm	nie rozpływa się	4,5	5,7	6,7	7,2

Ciepło zużyte na wyparowanie wody i strata ciepła unoszonego przez pary wody będzie wynosiła

$$\frac{752 \cdot 100}{1820} = 41,4\% \text{ całego ciepła}$$

Przez zastosowanie środków upłynniających (ług posulfitowo-pofermentacyjny i żużel) uzyskano obniżenie zawartości wody średnio do 34% (według danych z prób przemysłowych).

Ilość wody, którą obecnie należy wyparować będzie wynosiła:

$$\frac{34}{66} \cdot 1,5 = 0,774 \text{ kg}$$

Ilość ciepła na odparowanie tej wody i strata ciepła unoszonego przez odlotowe pary wodne wyniesie:

$$Q_1 = 0,774 [595 + 0,458 (300 - 20)] = 560 \text{ kcal/kg klinkru}$$

$$\frac{560 \cdot 100}{1820} = 30,8\%$$

całego ciepła, a więc przy użyciu upłynniacza rozchód ciepła zmniejszy się o 10,6%.

Oczywiście bilans ten dla każdej cementowni będzie nieco inny, w zależności od pierwotnej i obniżonej zawartości wody w szlamie i faktycznego zużycia węgla.

Jeśli jednak przyjąć wyliczoną powyżej oszczędność paliwa, wówczas dla cementowni o produkcji rocznej 300 000 ton klinkru, przy założonym uprzednio zużyciu paliwa, wynoszącym 35% w stosunku do masy klinkru, oszczędność wyniesie $0,35 \times 300.000 \times 0,106 = 11.130$ ton węgla rocznie.

Rzecz jasna, że w skali całego przemysłu cementowego będzie to jeszcze poważniejsza oszczędność.

Obniżenie zawartości wody w szlamie pozwala jednocześnie na uzyskanie większej wydajności pieców obrotowych. Skraca się strefa suszenia i podgrzewania, natomiast przedłużona zostaje strefa kalcynacji i spiekania.

Wzrost wydajności pieca można obliczyć, posługując się wzorem opracowanym przez E. I. Chodorowa i zatwierdzonym przez Giprocement. Zgodnie z tym wzorem wydajność pieca

$$G = \frac{D \cdot L \left[45 + K \left(\frac{D}{L} - 0,02 \right) \right]}{1000 \left[1 + \frac{(W - 40) \cdot 1,6}{100} \right]}$$

gdzie:

D — średnica pieca w m.

L — długość pieca w m.

W — zawartość wody w szlamie

K — stały współczynnik, ustalony w zależności od konstrukcji pieca i ilości łańcuchów.

Jeżeli przyjmiemy wydajność pieca przy zawartości wody w szlamie 41% za G_{41} , a po obniżeniu zawartości wody do 34% — za G_{34} to:

$$\frac{G_{34}}{G_{41}} = \frac{1 + \frac{(W_{41} - 40) \cdot 1,6}{100}}{1 + \frac{(W_{34} - 40) \cdot 1,6}{100}} = \frac{1 + \frac{(41 - 40) \cdot 1,6}{100}}{1 + \frac{(34 - 40) \cdot 1,6}{100}}$$

stąd

$$\frac{G_{34}}{G_{41}} = \frac{1,016}{0,904} = 1,123$$

Jak wynika z powyższego wyliczenia, wzrost wydajności pieca przy założonym obniżeniu zawartości wody powinien wynosić 12,3%. Wydajność pieca wynosząca przy 41% 300 ton/dobę powinna wzrosnąć do $1,12 \times 300 = 336$ t/dobę. Wyniki uzyskane przy obliczeniu teoretycznym wydają się zbyt wysokie. Nie wykluczone, że wpływa na to pominięcie zmian ciężaru litra szlamu przy różnej zawartości wody. Rzecz jasna, że uzyskane praktycznie wyniki będą niższe od wyliczenia teoretycznego. A więc na przykład wydajność pieca wynosząca, przy zawartości 41% wody w szlamie, 300 t/dobę klinkru, powinna wzrosnąć po obniżeniu zawartości wody w szlamie do

$$1,12 \cdot 300 = 336 \text{ t/dobę klinkru}$$

Pomiar wzrostu wydajności pieców cementowych, przeprowadzono komisyjnie w cementowni „Wiek“ w czasie dokonywanych prób. Zastosowany został tylko dodatek ługu posulfitowo-pofermentacyjnego bez żużla i uzyskano obniżenie zawartości wody od średnio 41% do 35,9%, a więc mniejsze niż przy zastosowaniu obu plastyfikatorów. Pomiar wydajności jednego z pieców wykazał jej wzrost do 321 t/dobę w stosunku do uzyskanej uprzednio wydajności 307 t/dobę. Stanowi to wzrost wydajności pieca o 4,56%, przy obniżeniu zawartości wody około 5%.

Należy zaznaczyć, że w wypadku bardziej forsownego prowadzenia procesu wypału, nie uzyska się wprawdzie oszczędności paliwa, ale można prawdopodobnie uzyskać większy wzrost wydajności pieca. Zagadnienie to wymaga prób praktycznych i analizy ekonomicznej.

Niezależnie jednak od tego, czy pójdziemy po linii ekonomii paliwa, czy też przede wszystkim zwiększenia wydajności pieców cementowych — stosowanie plastyfikatorów do szlamów cementowych, zwłaszcza produktu odpadkowego — ługu posulfitowego — jest ekonomicznie wskazane. Jest to tym bardziej celowe, że stosowanie tego dodatku jest stosunkowo niekłopotliwe, nie wywołuje zbytnich trudności w procesie technologicznym fabryki.

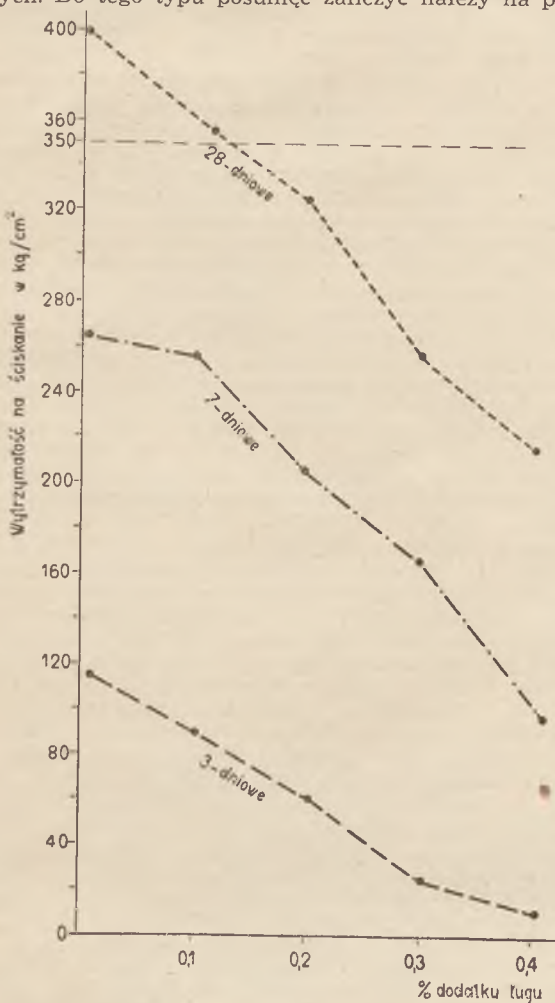
Wydaje się więc słuszne postawienie następujących wniosków:

1. Stosowanie ługów posulfitowo-pofermentacyjnych celem upłynnienia szlamów cementowych należy rozszerzyć na wszystkie cementownie, w których wstępne badania dały pozytywne wyniki. W cementowniach, dla których uzyskano dodatnie wyniki laboratoryjne, należy stosować równocześnie dodatek ługu i żużla.
2. Celem możliwie szybkiego wprowadzenia plastyfikatorów szlamu cementowego do wszystkich cementowni, konieczne jest uwzględnienie w planach inwestycyjnych projektów urządzeń, niezbędnych do transportu, magazynowania i dozowania dodatków.
3. Celowe jest przeprowadzenie badań, które by wyjaśniły przyczyny braku oddziaływania ługów na niektóre szlamy (Wejherowo).
4. Konieczne jest kontynuowanie prac nad ustaleniem mechanizmu działania plastyfikatorów na szlam piecowy zwłaszcza przy różnym składzie mineralogicznym, chemicznym i granulacji.

II.

Szeroki plan budownictwa, stale wzrastające zapotrzebowanie na materiały budowlane i trudności w pełnym jego pokryciu stawia jako czołowy problem sprawę prawidłowej, oszczędnej gospodarki materiałowej.

Istotne efekty w tej dziedzinie można osiągnąć przez prawidłowe ustawienie organizacyjne gospodarki materiałowej. W dużym jednak stopniu są one zależne od wprowadzenia pewnych zasad technicznych, umożliwiających zmniejszenie zużycia materiałów budowlanych. Do tego typu posunięć zaliczyć należy na przy-



Wytrzymałość na ściskanie w kg/cm².
Cement „350” z Grodzka, piasek normalny 1:1:2 14 H₂O.

Rys. 4

kład stosowanie przy wykonywaniu konstrukcji żelbetowych — dla zmniejszenia ich rozmiarów — wysokowartościowych cementów, dobieranie najbardziej odpowiednich do danych robót materiałów.

Istotne oszczędności w zużyciu cementu można uzyskać przez zmianę plastyczności betonów. Według da-

nych z literatury radzieckiej, można tą drogą uzyskać zmniejszenie zużycia cementu o 8÷10%.

Stosowanie dodatków, które zwiększają plastyczność betonów pozwala zmniejszyć ilość wody zarobkowej. Zależność między ilością wody i cementu w betonie jest ujęta wskaźnikiem wodo-cementowym. Wielkość jego jest zależna od rodzaju betonu i od tego, do jakich celów ma być on zastosowany. Obniżenie wskaźnika wodo-cementowego wpływa na polepszenie struktury betonu, przyczynia się także do wzrostu jego wytrzymałości i odporności na niskie temperatury.

Dowolne obniżanie współczynnika wodno-cementowego jest jednak niemożliwe, gdyż powoduje ono zmniejszenie plastyczności betonu poniżej dopuszczalnej granicy.

Stosowanie dodatków zwiększających plastyczność betonu pozwala uzyskać poważne efekty. Betony bardziej plastyczne są dogodniejsze do układania, przez co zmniejsza się pracochłonność tej czynności. Uzyskuje się przy tym lepszą jakość betonu. Można też — stosując plastyfikatory — nie zmieniać plastyczności, natomiast obniżyć współczynnik wodo-cementowy i dzięki temu obniżyć zużycie cementu.

Działanie plastyfikatorów na cementy nie jest jeszcze w pełni naukowo ustalone. Uczeń radziecki zajmujący się tymi badaniami szukającą więzi między oddziaływaniem plastyfikatorów na cementy, a ich działaniem na poszczególne minerały wchodzące w skład klinkru cementowego.

Na podstawie przeprowadzonych badań uczeni radzieccy uważają, że cementy można podzielić, z punktu widzenia oddziaływania na nie plastyfikatorów, na trzy grupy. Najsilniejsze działanie plastyfikatorów daje się zauważyć w stosunku do cementów o niewielkiej, bo poniżej 6% zawartości C₃A — glinianu trójwapniowego i ponad 50% wynoszącej zawartości C₃S krzemianu trójwapniowego.

Mniej silnie oddziałują plastyfikatory (w danym wypadku ługi posulfitowe) na cementy o większej, dochodzącej do 12% zawartości C₃A i około 50% C₃S.

Trzecia grupa — cementy o większej ilości C₃A i mniejszej ilości C₃S (poniżej 35%) nie dają jakiegokolwiek efektu plastyfikacji (dane wg S. W. Szestopierowa, F. M. Iwanowa i T. J. Lubimowej — Cement, grudzień 1952 r.).

Przez stosowanie plastyfikatora (ługu posulfitowego) do cementów pierwszej grupy uzyskano przyrost wytrzymałości w granicach 8÷12%, dla cementów grupy drugiej średnio 5÷6%. Przy zastosowaniu plastyfikatorów do cementów grupy trzeciej może nastąpić obniżenie wytrzymałości.

Klasyfikacja taka ma bardzo poważne znaczenie dla ustalenia celowości stosowania plastyfikatorów w stosunku do poszczególnych cementów.

Dla uzyskania pozytywnego efektu, niezbędna jest znajomość składu mineralogicznego klinkru i odpowiednio, w zależności od tego składu, regulowanie ilości gipsu i optymalnego dodatku plastyfikatora.

Zagadnienie działania plastyfikatorów wymaga przeprowadzenia gruntownych badań, w ramach których należy uwzględnić wpływ plastyfikatorów w zależności od jakości cementu, od jego powierzchni właściwej i zawartości mikrocząsteczek.

Zmiany wytrzymałości zaprawy pod wpływem dodanego plastyfikatora

Tablica V

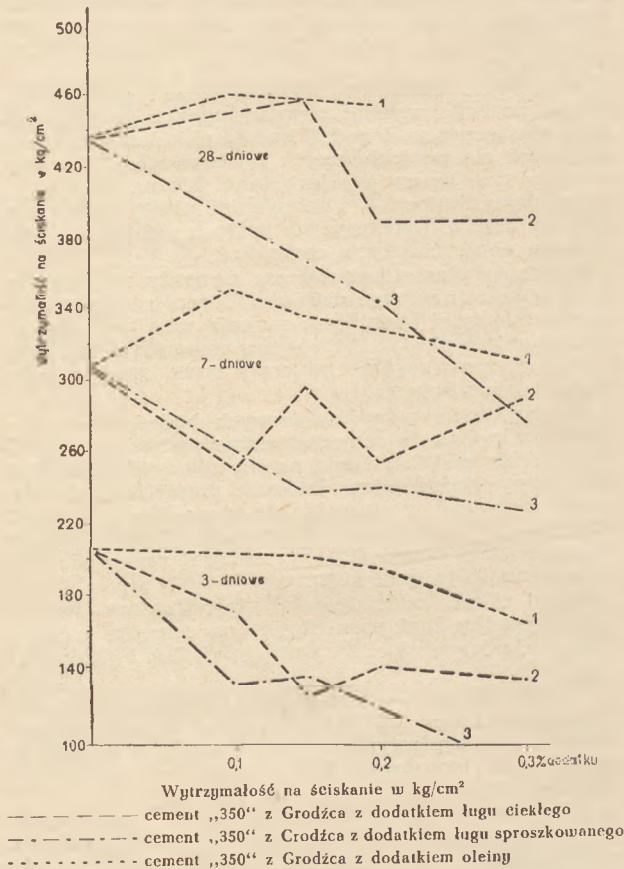
Użyto cement „350” z cementowni „Grodziec C”, piasek normalny 1:1:2, H₂O = 14%

	Plastyczność w cm	Wytrzymałość na zgnanie kg/cm ²			Wytrzymałość na ściskanie kg/cm ²		
		3 dn.	7 dn.	28 dn.	3 dn.	7 dn.	28 dn.
Zaprawa bez ługu	17,1	29,7	53,6	71,2	116,2	264,7	398,0
Zaprawa + 0,1% ługu	17,2	23,4	47,6	66,5	90,9	256,3	360,2
Zaprawa + 0,2% ługu	18,3	17,3	41,6	58,9	60,7	204,3	325,3
Zaprawa + 0,3% ługu	20,7	8,7	37,3	53,1	*) 25,5	164,2	252
Zaprawa + 0,4% ługu	20,4	*) 4,1	27,2	45,3	*) 10,0	96,0	223

*) Beleccki kruszył się.

Konieczne jest również poznanie procesów fizykochemicznych zachodzących w betonie.

P. A. Rebinder zwrócił uwagę na wysokie właściwości plastyfikujące soli kwasów ligno-sulfonowych, posiadające charakterystyczne własności powierzchniowo-aktywne. Według hipotezy tego uczonego, na powierzchni cząsteczek cementu powstają koloidalne adsorpcyjne błonki, które wywołują stabilizację cząstek cementu, usuwają siły przyczepności między nimi i zapewniają całkowicie zwilżenie cząsteczek wodą, co właśnie jest podstawą działania powodującego wzrost plastyczności.



Rys. 5

Zdaniem laureata premii Stalinowskiej S. W. Sze-stopierowa, proces peptyzacji minerałów znajdujących się w klinkrze znajduje pełniejszy przebieg w obecności ługu posulfitowo-pofermentacyjnego.

Zagadnienie dobrania odpowiednich plastyfikatorów, których stosowanie umożliwiłoby zmniejszenie współczynnika wodo-cementowego i w rezultacie wzrost jakości betonu, albo oszczędność cementu, od dawna zajmuje technologów przemysłu cementowego i specjalistów budownictwa.

Literatura podaje przykłady stosowania różnych plastyfikatorów. W badaniach przeprowadzonych przez

różnych uczonych stosowane były żywice gliceroftalowe (Lapoujade), żywice winsolowe (Zurawlew, Gordon), drobno mielony wapień, emulsja smoły drzewnej (Sorokier) itd.

Jako plastyfikator znalazły zastosowanie w skali przemysłowej ługi posulfitowo-pofermentacyjne. Jest to zasługa uczonych radzieckich, którzy przeprowadzili rozległe badania i doświadczenia na skalę przemysłową z ich zastosowaniem. Opracowali oni warunki, w jakich ługi mogą być stosowane, warunki techniczne dla ługów oraz określili jakie korzyści ekonomiczne zapewnia ich używanie. Ługi posulfitowo-pofermentacyjne mogą być stosowane zarówno w postaci ciekłej jak i stałej.

W przeciwieństwie do ługów używanych do rozrzedzenia szlamów cementowych, muszą one jako plastyfikatory cementu odpowiadać ściśle ustalonym warunkom technicznym. Zgodnie z normą radziecką GOST 6003-51, ługi ciekłe powinny zawierać nie mniej niż 50% suchej substancji, ługi stałe — nie mniej niż 87%. Ługi stałe stosowane są przeważnie w postaci sproszkowanej jako termopolimery uzyskane przez poddanie obróbce cieplnej w temperaturze 170÷180 °C.

Ilość zawartego w nich popiołu nie powinna przekraczać 20% w stosunku do masy suchej substancji (odnosi się to do wszystkich ługów).

Szczególnie ważkie znaczenie posiada zagadnienie zawartości substancji redukujących, których zawartość w ługach ciekłych nie powinna, zgodnie z wymienioną normą, przekraczać 10% dla ciekłych i 4% dla spoli-meryzowanych proszków, w stosunku do suchej substancji. Większa zawartość substancji redukujących może powodować obniżenie wytrzymałości zaprawy lub betonu.

Doświadczenia radzieckie wskazują, że o wiele dogodniej jest stosować ługi stałe — spoli-meryzowane, gdyż cechują je własności ulegające niewielkim zmianom; tymczasem ługi ciekłe, pochodzące nawet z jednego zakładu, mają duże wahania składu, w zależności od procesu technologicznego stosowanego przy hydrolizie drewna i jego przeróbce biochemicznej (Trinker — Primiennienie plastificiruwannowo cementa i plastificiruwuszczich dobawok k betonu — 1952 r.).

Zmienność składu stanowi stałe niebezpieczeństwo przekroczenia dopuszczalnych zgodnie z normą, zawartości cukrów i spadku wytrzymałości.

Celulozownie polskie nie produkują obecnie ługu sproszkowanego. Według danych z literatury, przeprowadzenie procesu polimeryzacji ługów nie wymaga specjalnych nakładów. Ze względu na możliwości wykorzystania tych ługów jako plastyfikatora cementu, uruchomienie takiej produkcji jest uzasadnione.

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić dla poszczególnych rodzajów ługów optymalne ilości, jakie należy dodawać dla zwiększenia plastyczności cementów i betonów.

Ilości te są na ogół bardzo niewielkie, wahają się bowiem w granicach 0,1÷0,25%. Zależą one od jakości cementu, zwłaszcza od znajdujących się w nim mikro-wypełniaczy oraz od jego powierzchni właściwej. (Sze-stopierow S. W. i A. N. Zaszczepis — Nowyje issledowanija w oblasti cementnowo betona 1949 r.).

Ustalenie optymalnej ilości plastyfikatora wymaga przeprowadzenia każdorazowo wstępnych badań dla

Tablica VI

Cement „350” z cementowni „Grodziec” + 10,5% roztwór wodny ługu posulfitowego

Ilość dodawanego ługu w stosunku do masy klinkru w %	Czas wiązania			Plastyczność w cm	Wytrzymałość po					
	Ilość wody w %	pocz. godz.	koniec godz.		3 dniach		7 dniach		28 dniach	
					zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²
0	25,5	4 ⁵⁰	6 ⁵⁰	16,2	42,3	211	58,9	311	72,4	438
0,1	26,0	0 ⁴⁵	7 ⁴⁵	14,0	43,4	174	51,9	254	*)	*)
0,15	25,5	0 ³⁵	7 ³⁵	14,5	32,2	127	54,4	289	69,1	457
0,2	25,5	7 ²⁰	10 ¹⁰	18,5	33,5	142	47,9	256	66,8	390
0,3	25,5	10 ¹⁰	nieokreśl.	17,5	33,9	135	53,2	290	62,5	391

*) Wyniki w sprawdzeniu.

danego cementu i dla danego ługu. Jest to tym istotniejsze, że niewielkie nawet przekroczenie dopuszczalnej ilości dodatku może spowodować gwałtowne obniżenie się jakości betonu.

Prace nad stosowaniem ługów posulfitowych jako plastyfikatorów, przeprowadzone przez Instytut Tech-

W związku z podanymi trudnościami, wydaje się rzeczą konieczną przeprowadzenie badań celem ustalenia możliwości stosowania ługu nie na miejscu budowy, a w cementowni — przy przemiale klinkru na cement. Doświadczenia radzieckie, prowadzone w tym kierunku, dały pozytywne wyniki.

Tablica VII

Cement „350“ z cementowni „Grodziec“ + sproszkowany ług posulfitowy

Ilość dodawanego ługu w stosunku do masy klinkru w %	Czas wiązania			Plastyczność w cm	Wytrzymałość po					
	Ilość wody w %	pocz. godz.	koniec godz.		3 dniach		7 dniach		28 dniach	
					zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²
0	25,5	4 ⁵⁰	6 ⁵⁰	16,2	42,3	211	58,9	311	72,4	438
0,1	25,0	3 ⁴⁵	7 ⁴⁰	18,0	32,9	134	49,4	256	*)	*)
0,15	25,0	5 ²¹	10 ²⁵	18,0	31,8	139	46,2	220	56,1	370
0,2	25,0	5 ¹⁵	10 ³⁵	19,0	20,2	124	45,0	223	57,2	346
0,3	24,5	9 ⁰⁵	nieokreśl.	21,0	24,7	82	40,6	208	47,9	277

*) Wyniki w sprawdzianu.

nologii Krzemianów i Instytut Techniki Budowlanej potwierdziły wspomniane wyżej doświadczenia radzieckie.

W pierwszym etapie, doświadczenia były prowadzone z ługami ciekłymi, które dodawano do zapraw i betonów.

Badanie zapraw zostało przeprowadzone w cementowni „Grodziec“ i „Szcakowa“. Zastosowany został dla porównania piasek normalny i wiślany.

Ług dodawano w ilościach od 0,1 do 0,4, zwiększając proporcję stale o 0,05%.

Przy wzroście procentowym dodatku wzrastała plastyczność zaprawy. I tak dla cementu marki „250“ z cementowni „Szcakowa“, przy zastosowaniu piasku wiślanego 1 : 3, H₂O = 14% — plastyczność oznaczana na stoliku znormalizowanym wynosiła:

Zawartość ługu w % 0,1 0,2 0,3 0,4
Plastyczność w cm 13,7 14,9 16,8 17,8 19,1

Jak już uprzednio zaznaczono, stosowanie plastyfikatorów wymaga jednak bardzo starannego i ostrożnego dozowania. Przekroczenie dopuszczalnej granicy powoduje bardzo gwałtowny spadek wytrzymałości. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek ługu może się wahać między 0,1÷0,2%. Już przy 0,3 spadek wytrzymałości jest duży, przekraczający dopuszczalne granice. Przeprowadzono szereg oznaczeń z zastosowaniem cementu „350“ z cementowni „Grodziec“ i „250“ z cementowni „Szcakowa“. Przykładowe dane zmian wytrzymałości zaprawy przytoczone są w tablicy V.

Spadek wytrzymałości pod wpływem niewielkiego nawet wzrostu dodatku ługu wskazuje na duże niebezpieczeństwo stosowania plastyfikatora bezpośrednio na budowie. Konieczna jest duża dokładność dozowania ługu, wymagająca stałej opieki wykwalifikowanego laboranta. Ze względu na zmienność składu samego ługu — o czym była mowa wyżej — niezbędne jest wstępne przeprowadzenie prób z każdą partią ługu dla ustalenia optimum dodatku.

Dodawanie ługu bezpośrednio do mielonego klinkru daje o wiele większą gwarancję ścisłości w jego dozowaniu, aniżeli wykonywanie tej czynności na setkach placów budowlanych, w toku pilnego zapotrzebowania zaprawy cementowej. Staranne przestrzeganie przepisów dotyczących dozowania plastyfikatorów jest znacznie łatwiejsze w cementowniach aniżeli na setkach placów budowy.

Dodawanie ługu do młynów cementowych wpływa ponadto, jak podaje literatura, dodatnio na sam proces przemiału. Inż. J. Jedlicka w artykule „Vliv sulfitových louhu na výkon cementových mlynu“ (Stavivo nr 4, 1953 r.) podaje, że przy zastosowaniu dodatku 0,2% ługu, pozostałość na sitach 900 ocz/cm² spadła z 0,64% do 0,24%, a na sitach 4900 ocz/cm² z 11,7% na 8,3%. Przemiał polepszył się w ten sposób w pierwszym przypadku o 62,5%, a w drugim o 29%. Autor wylicza, że przy utrzymaniu normalnego przemiału można uzyskać wzrost wydajności młynów cementowych o 8% i poważną oszczędność energii, zużytej do przemiału.

Próby te w całej pełni potwierdzają bogate w tej dziedzinie doświadczenia radzieckie. Literatura radziecka zwraca ponadto uwagę na dodatkowe efekty, które uzyskuje się przez stosowanie plastyfikatorów bezpośrednio przy przemiale klinkru. Uzyskany w ten sposób cement staje się odporny na działanie wilgoci, co ma doniosłe znaczenie dla jego transportu, zwłaszcza drogą wodną.

Cement odporny na działanie wilgoci (hidrofobnyj — „wodoodporny“) może być długo przechowywany w warunkach niezabezpieczających go od wilgoci. Właściwości te cement uzyskuje dlatego, że przy przemiale z ługiem posulfitowym i innymi, analogicznymi dodatkami na cząsteczkach cementu powstają bardzo cienkie, zaadsorbowane warstewki. Nie przeszkadzają one zupełnie przygotowaniu zapraw i betonów, gdyż w procesie mieszania cementu z wodą, piaskiem i żwirem, warstewki zostają zniszczone i proces przebiega normalnie.

Tablica VIII

Cement „350“ z cementowni „Grodziec“ + oleina destylowana

Ilość dodawanej oleiny w stosunku do masy klinkru w %	Czas wiązania			Plastyczność w cm	Wytrzymałość po					
	ilość wody w %	pocz. godz.	koniec godz.		3 dniach		7 dniach		28 dniach	
					zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²	zgin. kg/cm ²	ścisk. kg/cm ²
0	25,5	4 ⁵⁰	6 ⁵⁰	16,2	42,7	211	58,9	311	72,4	438
0,1	35,3	2 ¹⁰	7 ⁰⁰	17,1	44,4	206	58,6	351	71,5	462
0,15	31,3	4 ³³	8 ⁰⁸	17,0	42,6	205	39,9	339	76,9	472
0,2	32,0	4 ²⁵	8 ²⁷	17,5	41,8	199	52,9	330	70,2	436
0,3	33,3	4 ⁰⁴	9 ¹⁶	17,6	35,5	166	57,1	312	76,0	421

Próby dodawania plastyfikatorów przy przemiale cementu były przeprowadzone u nas tylko na skalę laboratoryjną. Były one prowadzone w ten sposób, że do cementu w młynach laboratoryjnych dodawano ługi, stosując je w różnych ilościach procentowych.

Jako dodatki stosowano:

1. Ług posulfitowo-pofermentacyjny z Włocławka o następującej charakterystyce:

gęstość	1,039 g/cm ³ w 20 °C
sucha pozostałość	— 87,16 g/l
popiół	— 17,55 „
substancje redukujące (cukry w przeliczeniu na glukozę)	— 6,75 „
lignina	— 40,49 „
lub kwas lignosulfonowy	— 46,72 „
SO ₂	— 1,376 „
CaO	— 10,16 „
2. Ług sproszkowany, spolimeryzowany o następującej charakterystyce:

zawartość wilgoci	— 4,66%
zawartość popiołu	— 17,82%
zawartość substancji redukujących w przeliczeniu na cukry	— 4,77 ^{1/2}
rozpuszczalność we wrzącej wodzie	— nie całkowita

Ługów spolimeryzowanych — jak już zaznaczono — papiernie polskie nie produkują. W związku z tym Instytut Celulozowo-Papierniczy na prośbę Instytutu Technologii Krzemianów wyprodukował go laboratoryjnie w ilości kilku kg, które posłużyły do prób. Ług ten został uzyskany przez odwodnienie ługu pofermentacyjno-posulfitowego i ogrzewanie go w ciągu sześciu godzin w temp. 170 °C.

W stosunku do używanych ługów w ZSRR, posiada on nieco zbyt wysoką zawartość cukrów 4,77%, podczas gdy według norm górna granica wynosi 4%.

3. Oleinę destylowaną, odpowiadającą normie $\frac{PN}{C-302}$

Zgodnie z normą zawartość substancji nie ulegających zmydleniu

wynosi	— max 4,5%
zawartość wody	— „ 1,0%
zawartość popiołu	— „ 0,1%
liczba kwasowa	— 170÷190
liczba zmydlenia	— 190÷202
liczba jodowa	— 72÷90
temp. krzepnięcia	— max 18 °C

Do prób użyty został cement z cementowni „Grodziec”. Skład mineralogiczny tego cementu odpowiada grupie drugiej według przytoczonego wyżej podziału.

Ilość krzemianu trójwapniowego dla czterech próbek waha się w granicach 45,00÷57,88%, a ilość glinianu trójwapniowego wynosiła średnio 11÷11,5%.

Uzyskane wyniki (tablica VI, VII, VIII; rys. 5) wykazują, że dodatek 10% ługu daje wzrost plastyczności dopiero przy zastosowaniu go w ilości 0,2%, przy mniejszym dodatku nastąpiło nawet pewne jej obniżenie. Spadek wytrzymałości jest jednak dość duży.

WNIOSKI

W związku z powyższym wydaje się rzeczą konieczną:

1. Opracowanie wstępnej instrukcji stosowania ługów posulfitowo-pofermentacyjnych na budowie w oparciu o normy radzieckie i dotychczasowe doświadczenia z przeprowadzonych badań.
2. Jak najszybsze przeprowadzenie prób w skali przemysłowej z zastosowaniem ługów jako dodatku przy mieleniu klinkru.
3. Zobowiązanie przemysłu papierniczego do ustalenia procesu technologicznego w celulozowniach tak, aby uzyskane ciepłe ługi posulfitowo-pofermentacyjne odpowiadały normom radzieckim.

Ług spolimeryzowany daje wzrost plastyczności już przy dodatku w ilości 0,1%. Próby przeprowadzone były jednorazowo i nie mogą być podstawą do wyciągania ostatecznych wniosków. Zwłaszcza próby z dodatkiem ługu w ilości 0,1% wymagają sprawdzenia.

Najlepszy wynik uzyskany został przy zastosowaniu oleiny. Uzyskanie zwiększonej plastyczności i wzrostu wytrzymałości, wskazuje na możliwość osiągnięcia poważnego efektu.

Niewątpliwie jednak i przy zastosowaniu ługów używany zostanie wzrost wytrzymałości jeślibyśmy jako parametr niezmienny pozostawili plastyczność, odpowiadającą normom i zmniejszyli dodawaną wodę.

Odpowiednie w tym kierunku próby są w toku. Wykonane próby można traktować jako wstępne. Konieczne jest przeprowadzenie badań z cementem, który można było by zaklasyfikować do grupy pierwszej pod względem jego podatności na działanie plastyfikatorów (na podstawie składu mineralogicznego).

Niewątpliwie odmienne nieco wyniki dadzą próby na skalę przemysłową oraz dodawanie plastyfikatorów nie do zmielonego już cementu, ale bezpośrednio w trakcie procesu przemiatu. Należy wreszcie zbadać pod względem ekonomicznym możliwość stosowania oleiny, która niewątpliwie jest trudniejsza do uzyskania niż odpadkowy produkt — ługi posulfitowo-pofermentacyjne.

W dalszych badaniach należało by także uwzględnić możliwość zastosowania innych produktów, mniej deficytowych jak na przykład oleju rzepakowego.

Należy wreszcie uwzględnić możliwość zastosowania jako plastyfikatora kwasów naftenowych, które według danych z literatury dały bardzo dobre wyniki.

Doświadczenia radzieckie wykazały możliwość uzyskania poważnych efektów ekonomicznych przez zastosowanie plastyfikatorów do cementu. Możliwość zwiększenia wydajności młynów cementowych, zwiększenia odporności cementu na działanie wody oraz uzyskanie kilkuprocentowej oszczędności cementu w zaprawach i betonach, posiada w warunkach stale rosnącego u nas zapotrzebowania na materiały budowlane a cement w szczególności, ogromne znaczenie.

Problem ten nie jest łatwy do rozwiązania, gdyż nawet w oparciu o bogate doświadczenia radzieckie, wymaga dużego nakładu pracy dla ustalenia optymalnych warunków, odpowiadających jakości cementów polskich i plastyfikatorów, które także mamy do dyspozycji. Jest to problem niełatwy także i dlatego, że warunki techniczne dla plastyfikatorów stosowanych przy przemiale klinkru (w odróżnieniu od upłynniania szlamów cementowych) są bardzo twarde. Naruszenie tych warunków może spowodować istotne obniżenie jakości zaprawy lub betonu.

Niezależnie od podanych trudności — zagadnienie uplastyczniania cementów i betonów powinno stać się przedmiotem usilnej pracy technologów przemysłu cementowego i pracowników budownictwa, gdyż daje ono poważną możliwość dużych oszczędności materiałowych. Jest to problem o dużym znaczeniu dla naszego, stale i szybko rosnącego budownictwa.

Mgr inż. Jerzy Grzymek

Kierownik Katedry Budowlanych
Materiałów Wiązących
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków

4. 8. Referat indywidualny opracowany na Zjazd dotyczący zagadnień materiałów budowlanych organizowany przez Wydział IV PAN — Komitet Inżynierii Ładowej.

Surowce przemysłu budowlanych materiałów wiązących

Decyzja o przydatności danego surowca do produkcji materiałów wiązających oparta jest na ocenie jego składu chemicznego, jego wahań w składzie chemicznym, jego własności fizycznych, głębokości zalegania i odległości od miejsca produkcji.

W stosunku do wszystkich materiałów wiązających przyjmuje się przeważnie zasadę, że odległość odkrywki surowca od fabryki materiałów wiązających nie powinna przekraczać 5 km. Ściana odkrywki powinna być o jak największej miąższości, w każdym razie nie mniejszej niż 5 m. Najodpowiedniejsza wysokość ściany wynosi około 15–20 m. Odkrywka nie może posiadać wody podskórnej, a zapasy surowca powinny zapewnić zaspokojenie potrzeb zakładu co najmniej przez 25 lat.

O ile technologia produkcji materiału wiązającego wymaga syntezy dwóch albo trzech odmian surowca, wówczas najodpowiedniejszym ich źródłem jest taki kamieniołom, który posiada w jednym froncie odkrywki wszystkie potrzebne gatunki surowca, występujące w takim procentowym składzie wzajemnym, że ściany kamieniołomów eksploatować można równomiernie na całym jej froncie.

Grubość skrywki, przy wysokości ściany eksploatowanej 10 m, nie powinna być większa jak 1,5 m, a przy 20 m nie powinna przekraczać 2 m. Skrywka w swym pionowym przekroju nie powinna posiadać większych gniazd bądź też soczewek nieodpowiedniego surowca do produkcji materiału wiązającego, którego obecność w kamieniołomie bardzo poważnie podraża koszty eksploatacyjne.

Z kolei zajmujemy się własnościami fizycznymi, składem chemicznym i granicami wahań w składzie chemicznym surowców, których używa się do szeregu produkowanych materiałów wiązających, bądź też do takich, które moglibyśmy produkować u nas.

Niniejszy referat zawiera omówienie grupy surowców, używanych do produkcji materiałów wiązających ze względu na ich skład chemiczny wyrażony modułem hydraulicznym.

Moduł ten przedstawia się następująco dla najważniejszych materiałów wiązających:

Rodzaj materiału	Moduł hydrauliczny
cementy romańskie	1,1 ÷ 1,7
cementy portlandzkie	1,7 ÷ 2,3
wapno hydrauliczne	2,3 ÷ 4,5
wapno powietrzne	4,5 ÷ 9,0
wapno hydratyzowane	powyżej 9,0

Poza tym cementy glinowe i materiały wiążące magnezytowe, dolomitowe i gipsowe.

W niniejszym referacie będę się starał omówić również warunki fizyczne wspomnianych surowców. Zdaję sobie jednak sprawę, że ze względu na szczupłość miejsca, problem ten mogę rozwinąć tylko w najogólniejszych zasadach.

I. CEMENTY PORTLANDZKIE

Cementy portlandzkie obejmują szereg gatunków scharakteryzowanych ze względu na ich wytrzymałości następującymi markami: „250“, „350“, „450“, „600“. Poza tym wytwarzane są cementy portlandzkie o niskim cieple wiązania, służące do budowy wielkich mas betonowych, jak tamy wodne itp., cementy dekoracyjne białe i projektowane przez nas cementy portlandzkie typu „Dic-sil“ do robót tynkowych i tampożowych. Cementy te — chociaż znajdują się w tak zwanym polu cementu układu CaO, SiO₂, Al₂O₃, ewentualnie Fe₂O₃ — różnią się znacznie swym cząstkowym składem mineralnym.

Znaczna różnica w składzie mineralnym przytoczonych gatunków cementu wymaga od ich surowców odmiennych składów chemicznych.

Najbliższym naturalnym surowcem cementu portlandzkiego jest margiel wapnista o zawartości:

CaO	— 42 ÷ 44,2%
SiO ₂	— 16 ÷ 13%
Al ₂ O ₃	— 6 ÷ 3%
Fe ₂ O ₃	— 2 ÷ 3%
Na ₂ O + K ₂ O	— 0,8 ÷ 0,2%
MgO	— 0,1 ÷ 0,9%
CO ₂	— 33,1 ÷ 35,7%
Razem	100% 100%

Przemysł cementowy dzieli wszystkie surowce, począwszy od gliny, przez margle wapniste, aż do wapie-

Tablica I

Przybliżony cząstkowy skład mineralny cementów portlandzkich

Gatunki cementów portlandzkich	3CaO · SiO ₂	2CaO · SiO ₂	3CaO · Al ₂ O ₃	4CaO · Al ₂ O ₃
„250“	30	50	10	10
„350“	50	30	10	10
„450“	60	20	10	10
„600“	85	—	10	5
dla mas beton.	40	35	—	25
typu „Dic-sil“	—	80	20	—
biały	50	35	15	—

nia wysokowartościowego — w zależności od zawartości CaCO₃ — na szereg grup. U nas najczęściej przyjęła się zasada podziału podana w tablicy II.

Tablica II

Podział surowców pod względem zawartości CaCO₃

Zawartość CaCO ₃	Nazwa surowca	Grupa
do 15%	gliny „niskie“	surowce
od 15 ÷ 30%	łupki i gliny „wysokie“	niskie surowiec średnie
od 30 ÷ 60%	margle niskie	
od 60 ÷ 75%	margle średnie	
od 75 ÷ 80%	naturalne portlandzkie	
od 80 ÷ 90%	wapienie margliste	wysokie
od 90% wzwyż	wapień wysoki wapień	

Ocenę surowca pod względem składu chemicznego określa się szeregiem współczynników, tak zwanych modułów.

W tablicy III podaję zestawienie współczynników wzajemnych stosunków zasadowych i kwaśnych składników, występujących w surowcach. Zestawienie to przedstawia optymalne warunki dla produkcji cementu portlandzkiego. Od granicy wahań tychże współczynników zależy jest mineralny skład cząstkowy klinkru portlandzkiego i w rezultacie — gatunek cementu.

Opierając produkcję na zestawieniu materiałów „niskich“ z „wysokimi“ uzyskuje się mieszanki, w których jeden surowiec główny będzie mógł być zastawiony do żadanego składu chemicznego przez domieszkę niewielkiej ilości surowca drugiego. W ten sposób uzyskuje się znaczne oszczędności dzięki temu, że nie trzeba przerzucać wielkich mas między zbiornikami wyrównawczymi.

Poza składnikami zasadniczymi, od których zależy gatunek otrzymanego cementu portlandzkiego, wystę-

puje szereg ubocznych składników, które są szkodliwymi dodatkami, a czasem wręcz uniemożliwiają produkcję odpowiedniego gatunku cementu portlandzkiego, czy też uniemożliwiają i utrudniają proces technologiczny.

Tablica III

Współczynniki wzajemnych stosunków zasadowych i kwaśnych składników surowca

Współczynniki	Granice wahań		Uwagi
	dolna	górna	
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3}$	1,7	2,3	górna granica dla cementu „600“
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	2,0	3,0	dolna granica dla cementu „Dic-sil“ i „250“
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	2,8	3,2	
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$	2,0	3,5	
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	2,3	4,0	dolna granica szybko twardniejących górna granica wolniej twardniejących
$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,3	1,0	górna granica dla cementów zimno wiążących
$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	1,0	1,6	cementy dla wielkich mas konstrukcyjnych
$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	—	0,2	białe cementy
$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	—	0,5	„ „

Zanieczyszczenia występujące w surowcach — o ile nie mają obniżać jakości cementu ani też wpływać ujemnie na przebieg procesu technologicznego — odpowiadać muszą następującym warunkom:

1. Ilość tlenku sodu i potasu w surowcach nie może przekraczać 1% masy.
2. MgO może występować w mieszance surowców w takiej ilości, by jego zawartość w klinkrze wynosiła najwyżej 5%.
3. Ilość siarki występującej w postaci siarczków i siarczanów może wynieść najwyżej 1% (w przeliczeniu na SO_3).
4. Krzemionka, występująca pod postacią piasku, nie powinna przekraczać 20% ogólnej zawartości SiO_2 w mieszance surowców.
5. Krzemionka nie może występować w postaci białych kwarcytowych, utrudniających poważnie procesy rozdrobnienia i mielenia surowca.
6. Substancje organiczne mogą występować w surowcach w pewnym procencie, który nie może ulegać wahaniom ze względu na mogące powstać trudności kontroli chemicznej mąki surowej.
7. Zawartość P_2O_5 nie powinna przekraczać 1%, ponieważ wpływa ona ujemnie na stałość okresów wiązania zapraw cementowych.
8. Zbyt wielka i wahająca się powyżej 1% zawartość Mn_2O_3 wpływa na pogłębienie barwy cementu. Gdyby zawartość tlenku manganu była wielkością stałą w surowcach — zjawisko to nie miałoby ujemnego znaczenia. Pewne pokłady triasowe posiadają w soczewkach gliny buły z tlenku manganu, które w pewnych okresach tworzą w cemencie związek podobny do braunmilerytu, zmieniający barwę cementu. Okresowa zmiana barwy cementu tej samej marki obniża jego wartość handlową.

Wyliczone warunki, dotyczące składu chemicznego surowców, odnoszą się do średnich wartości składników zasadniczych i zanieczyszczeń surowcowych. W wybranym terenie eksploatacyjnym średnie te nie powinny przekraczać swej granicznej wartości nie tylko w całym kamieniołomie, lecz również na odcinkach eksploatacyjnych, określonych jednolitym zapotrzebowaniem surowca. Odcinki jednolitego zapotrzebowania surowca były dotychczas podyktowane normatywnymi urządzeniami w procesie technologicznym.

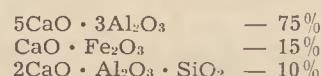
Obecnie w nowych zakładach nowoczesne urządzenia pozwalają rozszerzyć średnie odcinki eksploatacyjne na dwu- trzydniowe zapotrzebowanie surowca.

Najlepsze, pod względem własności fizycznych, są surowce miękkie i szlamujące się. Dlatego zaliczamy do nich margle, gliny, niektóre wapienie margliste i kredy. Jakość surowca wpływa poważnie na zużycie energii elektrycznej przy produkcji cementu. Zbyt twarde wapienie, występujące w pokładach dewońskich, niechętnie stosowane są przy produkcji. Bardzo ważnym czynnikiem przy produkcji jest plastyczność materiału, która to cecha wpływa na wydajność urządzeń wypalających klinkier portlandzki i na gatunek otrzymanego produktu. Surowce mało plastyczne utrudniają granulację mąki surowej, wpływają ujemnie na gatunek otrzymywanego produktu i są przyczyną większych strat w postaci kurzu przy wypale klinkru.

II. CEMENTY SZYBKO TWARDNIEJĄCE

Celem uzyskania materiału wiążącego o bardzo wysokich wytrzymałościach początkowych, czyli cementów szybko twardniejących, dzisiejsza technologia stosuje przy wypale klinkru mieszanki, których podstawą jest synteza $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$. Inne metody produkcji, — obecnie coraz częściej stosowane i wypierające cementy aluminiowe, opierają się na bardzo drobnym przemieleniu klinkru portlandzkiego typu „600“. Metoda ta, dzięki wprowadzeniu specjalnego typu młynów cementowych, pozwala na zmielenie produktu w tym stopniu, że cząstek o wymiarach od 80 do 200 mikronów w ogóle w zmielonym produkcie nie ma. Innymi słowy — pozostałość na sicie 4900 równa się 0. Ten sposób produkcji coraz częściej zastępuje wytwarzanie cementu w oparciu o cenne surowce boksytowe. Również proces suszenia rud glinowych jest nader uciążliwy i kosztowny, to też być może już w niedalekiej przyszłości produkcja szybko twardniejących cementów oparta zostanie na klinkrach portlandzkich.

Przeciętny skład cząstkowy cementów glinowych przedstawia się następująco:



Ze składu cząstkowego wynika, że zasadniczym składnikiem, posiadającym wybitne cechy hydrauliczne i znaczną szybkość twardnienia jest trójglinian pięciowapniowy. Natomiast glinokrzemian dwuwapniowy nie posiada własności hydraulicznych i właściwie stanowi balast w cemencie glinowym. Surowce do produkcji cementów boksytowych powinny więc posiadać jak najmniejszą zawartość krzemionki w przeciwieństwie do surowców stosowanych przy produkcji cementu portlandzkiego.

Do produkcji cementów szybko twardniejących, opartych na Al_2O_3 stosuje się wysokowartościowe wapienie o jak najmniejszej zawartości krzemionki. W wapieniach tych stosunek Al_2O_3 do SiO_2 nie może być mniejszy jak 2, a zawartość SiO_2 wynosi 1,5%.

Głównym składnikiem kruszców boksytowych są wodziany tlenków aluminium. Mają one różne geologiczne pochodzenie, co odbija się na strukturze boksytów i ich przymieszek. Istnieją dwa rodzaje boksytów, ocenione ilością wody związanej z tlenkiem aluminium:

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pierwszy typ — wysokowodny, o zawartości wody wynoszącej około 20%. Drugi typ — niskowodny, o zawartości wody wynoszącej około 10%.

Gatunek boksytu i jego przydatność do produkcji cementów szybko twardniejących określa się stosunkiem procentowej zawartości Al_2O_3 do SiO_2 .

$$\text{Niskogatunkowe boksyty } \frac{Al_2O_3}{SiO_2} 3 \div 5$$

$$\text{Wysokogatunkowe boksyty } \frac{Al_2O_3}{SiO_2} 8 \div 15$$

Do produkcji cementów glinowych używa się wyższego gatunku boksytu, w którym



waha się w granicach 8÷12.

Boksytów, w których



przekracza 12 nie stosuje się ze względu na wysoką ich przydatność do produkcji metalicznego glinu.

Należy nadmienić, że charakterystyczną cechą boksytów jest ich daleko posunięta niejednorodność chemicznego składu, co stanowi niekiedy poważną trudność przy ścisłym ich dozowaniu w procesie technologicznym. W boksytach występują mniej albo więcej szkodliwe przymieszki w postaci piryków, gipsów, miki, połączeń chlorowych i fosforanowych wapnia oraz tlenki tytanu. Skład chemiczny boksytów waha się w znacznych granicach; przeciętnie przedstawia się on następująco:

straty prażenia	—	8÷25%
Al_2O_3	—	25÷80%
SiO_2	—	1÷20%
Fe_2O_3	—	1÷50%
TiO_2	—	1÷8%

Obok krzemionki, szkodliwym składnikiem — o ile znajduje się w dużych ilościach — jest tlenek tytanu, który w klinkrze cementowym występuje w formie zbliżonej do perowskitu $CaTiO_3$. Tlenek tytanu, występujący w ilości powyżej 4%, obniża wytrzymałości cementu. Dlatego też, zawartość TiO_2 w boksytach stosowanych do produkcji cementów szybko twardniejących powinna osiągać najwyżej 5%. Również zawartość P_2O_5 nie powinna być większa jak 1%.

Niżej podaję skład chemiczny boksytu, który stosuje się do fabrykacji cementów szybko twardniejących:

Al_2O_3	—	57,8
Fe_2O_3	—	21,6
TiO_2	—	2,6
SiO_2	—	5,1
H_2O	—	12,9

Nasze złoża boksytowe dotychczas nie są dokładnie zbadane pod względem zapasów. Występujące w województwie Stalinozrodzkim boksyty mają następujący skład:

Al_2O_3	42	÷52%
Fe_2O_3	0,3	÷2%
TiO_2	0,1	÷0,3%
SiO_2	16	÷35%
H_2O	18	÷29%

Do produkcji cementu glinowego najlepiej nadają się boksyty o formie bezpostaciowej, łatwe do przemiatu i mieszania z mączką wapienną. Natomiast boksyty twarde o rogowym przełomie są trudne do przemiatu i niełatwo mieszają się z mielonym wapieniem.

Surowiec boksytowy powinien być przed przemiataniem odpowiednio wysuszony i zawartość wody kapilarnej wynosić w nim może najwyżej 0,1%.

III. GIPSY

Polska posiada jedno z największych złóż surowca gipsowego w Europie. Znajdują się one:

1. w wielkiej niecce nad rzeką Nidą,
2. w okręgu Bolesławca i Nowego Łądka na Dolnym Śląsku w postaci anhydrytów.

Wymienione złoża stanowią podstawę do stworzenia silnego przemysłu wytworów gipsowych, które mo-

głyby zaspokoić potrzeby nie tylko rynku krajowego, ale stać się poważnym artykułem eksportowym.

Surowcami do produkcji gipsowych materiałów wiążących są przede wszystkim: naturalny dwuwodny gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ obok tego naturalne semihydraty $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ i $CaSO_4 \cdot H_2O$ oraz odpadkowe materiały przemysłowe jak np. siarczan wapnia jako produkt uboczny przy produkcji kwasu fosforowego. O tym surowcu nie będę podawał bliższych danych ponieważ nie jest to produkt kopalniany.

Naturalny gips posiada szereg zanieczyszczeń w postaci gliny, piasku, wapna, części organicznych. Jeżeli zanieczyszczenia te nie przekraczają granicy normalnej i są równomiernie rozłożone w formie krystalicznych przerostów — nie wpływają one widocznie na techniczne własności gipsu budowlanego. Niekiedy jednak w masie gipsowych pokładów tworzą się komory powietrzne, które są wynikiem erozyjnego działania wody. W późniejszym okresie czasu komory te zostają wypełnione naniesioną wodą górską, zawierającą rozmaite składniki, co powoduje zanieczyszczenie pokładów gipsu i wpływa ujemnie na gatunek gotowego produktu.

Najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami, występującymi w większych pokładach, są naturalne mieszaniny gipsu z lessem, które nie nadają się do produkcji gipsu budowlanego, a jedynie do fabrykacji kwasu siarkowego i klinkru portlandzkiego po odpowiednim uzupełnieniu glinami, bądź też łupkami ilastymi.

Wapień, występujący w gipsie, nie wywołuje ujemnych następstw dla wyprodukowanego materiału wiążącego, stanowi on w nim tylko balast, ponieważ temperatura wypału gipsu leży znacznie niżej temperatury dysocjacji węgla wapnia.

Inne zanieczyszczenia, jak tlenki żelaza, mogą dochodzić nawet do dwuprocentowej zawartości w surowcu; w gipsie sztukateryjnym nie powinny przekraczać 0,5% zawartości Fe_2O_3 . Zawartość nierozpuszczalnej krzemionki nie powinna być większa jak 1%. Przy gipsach stosowanych do celów budowlanych zawartość ta musi być większa.

Najodpowiedniejszą strukturę fizyczną posiadają gipsy ziarniste (alabastry) i gipsy włókniste; gipsy w postaci konstrukcji blaszkowej mają tendencję do licznych przerostów ilastych, ale w wypadku, o ile pozbawione są tych przerostów, nadają się również do produkcji gipsów sztukateryjnych.

Końcową ocenę przydatności wydaje się po próbnym wypale i badaniu właściwości gotowego produktu. Przed próbnym wypałem należy oznaczyć w wysuszonym surowcu w temperaturze 60 °C procentową zawartość dwuwodnego gipsu. Zawartość dwuwodnego gipsu po wysuszeniu w 60 °C nie powinna być mniejsza jak 90%.

Tablica IV

Skład chemiczny gipsu dwuwodnego i semihydratowego

Składniki	Dwuwodny gips — na gips budowlany	Dwuwodny gips — na gips sztukateryjny	Semihydraty jedno i półwodne — na gipsy sztukateryjne
Nierozp.	2,5	0,1 ÷ 0,7	0,0 ÷ 0,2
R_2O_3	2,6	0,0 ÷ 0,6	0,0 ÷ 0,2
CaO	31,0	31,5 ÷ 33,0	38,5 ÷ 39,5
MgO	Ślady	0,0 ÷ 1,5	0,1 ÷ 0,5
SO_3	44,2	45,2 ÷ 46,7	53,2 ÷ 56,0
H_2O	19,3	20,2 ÷ 22,6	4,8 ÷ 8,0

Kamień gipsowy stosuje się również jako dodatek przy produkcji cementu dla opóźnienia i uregulowania czasu wiązania. Do celów tych nadaje się również i semihydrat, a nawet anhydryt, o ile klinkier portlandzki jest odpowiednio wypalony. Czystość tych surowców może być mniejsza i powinna ona wynosić około 70%.

Do tych celów używa się również produktu odpadkowego przy fabrykacji porcelany w postaci starych form gipsowych ze związanego gipsu sztukateryjnego.

Poniżej przytaczam składy chemiczne dwuwodnych surowców gipsowych, stosowanych do produkcji gipsów budowlanych, surowców semihydratowych — używanych do produkcji gipsów budowlanych i sztukateryjnych.

IV. MAGNEZYTOWE I DOLOMITOWE MATERIAŁY WIAŻĄCE

Podobnie jak złoza gipsowe, nie wyzyskane są dotychczas wielkie zapasy surowców dolomitowych, które mogłyby, podobnie jak i gipsy, zaspokoić znaczne zapotrzebowanie rynku krajowego na dolomity kaustyczne oraz stać się cennym artykułem eksportowym.

Do magnezytowych materiałów wiążących należy kaustyczny magnezyt czyli tlenek magnezu i kaustyczny dolomit, czyli mieszanina tlenku magnezu i tlenku wapnia. Pierwszy — produkuje się z naturalnego magnezu to znaczy z węglanu magnezu, podczas gdy kaustyczny dolomit — z naturalnego jednocząstkowego połączenia węglanu magnezu z węglanem wapnia, tak zwanego dolomitu. (Zawartość MgO w chemicznie czystym magnezycie wynosi 47,82% CO₂ i 52,18% MgO). Naturalny magnezyt, występujący w przyrodzie, zawiera zawsze liczne domieszki i zanieczyszczenia, głównie w postaci krzemionki, tlenków glinu i węglanu wapnia.

Surowce magnezytowe, stosowane do produkcji kaustycznego magnezytu, mają następujący skład chemiczny:

Straty prażenia	— 50,8 ÷ 51,5 %
MgO	— 45,0 ÷ 45,5 %
CaO	— 1,3 ÷ 2,5 %
SiO ₂	— 0,5 ÷ 1,7 %
R ₂ O ₃	— 0,4 ÷ 1,7 %

Surowiec ten służyć może też do produkcji wysoko wartościowych cegieł magnezytowych. Warunkiem, który powinien spełnić magnezyt stosowany do produkcji cegieł magnezytowych, jest zawartość MgCO₃ występująca w magnezycie w ilości powyżej 95%, stosunek zaś

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 3,2 \text{ i } \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3} = 2,3$$

Niezachowanie warunków podanych wywołuje pękanie i rozsypywanie się po pewnym czasie cegieł magnezytowych.

Magnezyt naturalny spotyka się w dwóch gatunkach — krystaliczny i bezpostaciowy.

Magnezyt bezpostaciowy, zazwyczaj koloru białego, ma wygląd bezglazurowej porcelany, ciężar właściwy 2,9. Występuje on na Dolnym Śląsku.

Magnezyt krystaliczny, o szklistej powierzchni, przeważnie biały, posiada też i inne odcienie jak żółty i popielaty. Ciężar właściwy magnezytu krystalicznego wynosi 3,1.

Magnezyty bezpostaciowe posiadają pewien trudny do pozbycia się procent wody kapilarnej. Przy stosowaniu magnezytu jako domieszki oraz przy przeróbce magnezytów, chętniej jest widziany magnezyt krystaliczny.

Dolomit kaustyczny, będący również materiałem wiążącym, uzyskuje się z dolomitu surowego. (Dolomitami nazywamy minerały, w których jedna cząstka CaCO₃ połączona jest z jedną cząstką MgCO₃). (Teoretyczna zawartość w dolomitach CaO wynosi 30,41%, MgO 21,87% i CO₂ 47,72%).

Teoretyczna zawartość dolomitu jest następująca:

CaO	— 30,41 %
MgO	— 21,87 %
CO ₂	— 47,72 %

Skład chemiczny dolomitu naturalnego rzadko jest zbliżony do powyżej podanego teoretycznego składu. Węglan wapnia zawsze występuje z pewnym nadmiarem w stosunku do węglanu magnezu. Poza tym w dolomicie występują zanieczyszczenia w postaci substancji glinowo-krzemianowych.

Do produkcji kaustycznego dolomitu niezbędny jest surowiec zawierający co najmniej 19% tlenku magnezu.

Skład chemiczny dolomitu surowego jest następujący:

CaO	— 29,5 ÷ 32,5
MgO	— 19,0 ÷ 20,0
SiO ₂	— 0,0 ÷ 4,0
R ₂ O ₃	— 0,5 ÷ 1,0
Straty prażenia	— 45,0 ÷ 51,0

Dolomitu surowego używa się również do produkcji cegły magnezytowej, ale w tym wypadku zawartość MgO musi wynosić co najmniej 20%, a zawartość CaO nie może przewyższać 29%, zawartość krzemionki nie może przekraczać 1%.

Dolomit używany jako surowiec, odznacza się piaszczystym przełomem; stanowi on zwartą masę o ciężarze właściwym 2,95. Dolomity gorszego gatunku, w mniejszym stopniu nadające się do produkcji, wyróżniają się odcieniem jasnożółtym, w bezpostaciowym przełomie rozsypują się na makę dolomitową; ich ciężar właściwy wynosi 2,85.

Materiał ten posiada dużo kapilarnej wilgoci, jest trudny do wysuszenia i na skutek tego trudny do zmielenia w młynach pracujących metodą suchą.

WAPNO PALONE (HYDRATYZOWANE)

Do produkcji wapna hydratyzowanego stosuje się wszystkie naturalne węglany wapnia, posiadające odpowiednio wysoką zawartość CaCO₃ i odpowiednie własności fizyczne.

Teoretyczny skład węglanu stanowi 56% CaO i 44% CO₂. W przyrodzie występuje wapien w dwóch odmianach krystalograficznych. Pierwsza odmiana to kalcyt, albo tak zwany szpat wapienny, krystalizujący w układzie heksagonalnym, o ciężarze właściwym 2,6 ÷ 2,8.

Drugą postacią krystalizacyjną, pod jaką występuje węglan wapnia w przyrodzie, jest aragonit, krystalizujący w układzie romboidalnym, o wyższym ciężarze właściwym wynoszącym 2,9 ÷ 3,0.

Na podstawie obserwacji dokonanych w toku produkcji zauważono, że kalcyty łatwiej wypalają się, dzięki czemu otrzymuje się z nich lepsze, aniżeli z aragonitów, wydajności z metra sześciennego pieca wypalowego.

Pod względem budowy fizycznej wyodrębniamy w przyrodzie sześć odmian węglanu wapnia:

1. Ziarnisto krystaliczny, który nosi nazwę marmuru. Czysty marmur ma kolor biały. Ten rodzaj węglanu wapnia zasadniczo mało stosuje się do wypału wapna hydratyzowanego, a ze względu na jego charakter zdobniczy stosuje się go raczej do robót kamieniarsko-licowych i zdobniczych. Odmianki o mniejszych wymiarach używa się do produkcji cementów białych.
2. Wapienie szczelnozwarne, albo inaczej „ściste“, mające drobną krystaliczną strukturę. Dość często przesycone krzemionką noszą nazwę wapieni krzemowych. Odróżniają się one od czystych wapieni większą twardością i zbyt wielką zawartością krzemionki, co stanowi poważną trudność przy użytkowaniu ich jako surowca do produkcji wapna hydratyzowanego.

Odmianą wapieni krzemowych są wapienie piaszczyste, które w zwartym przełomie posiadają grubsze ziarna kwarcu w formie piasku. Również i te wapienie — ze względu na twardość jak i na formę, w której występuje w nich krzemionka trudno przechodząca w procesy syntetyczne z tlenkami wapna — nie nadają się do produkcji nie tylko wapna hydratyzowanego lecz również innych materiałów wiążących.

W gatunku tym występują pod wpływem erozyjnego działania wód powietrzne komory, tworzące tak zwane „krasy“, wypełnione wtórnymi zanieczyszczeniami, materiałami glino-krzemowymi, kwarcowymi, związkami żelaza, gipsu, połączeń fosforowych. Wapienie krasowe, ze względu na gniazdowe występowanie zanieczyszczeń, mało nadają się do produkcji wapna hydratyzowanego.

3. Postać wapienia miękkiego o przekroju ziemistym posiada wapień kredowy, ulegający łatwemu szlamowaniu. Stosowany on jest do produkcji tak zwanej kredy szlamowanej i cementów portlandzkich. Pomimo że eksploatacja wapieni kredowych jest łatwa nie stosuje się ich do produkcji wapna palonego szczególnie w piecach szachtowych, ze względu na zbyt małe wytrzymałości.

Pewne odmiany wapieni kredowych można stosować przy wypale wapna dokonywanym w piecach obrotowych pod warunkiem, że po lekkim zwilżeniu go wodą posiadać będzie odpowiednią plastyczność.

4. Wapienie martwicowe, przedstawiające porowaty surowiec. Wydobycie ich nie następuje większych trudności i o ile tylko posiadają odpowiednią czystość — nadają się bardzo dobrze do produkcji wapna hydratyzowanego.

5. Wapienie muszlowe — podobnie jak wapienie martwicowe odznaczają się porowatością, stosunkowo niewielkimi zanieczyszczeniami i wskutek tego nadają się do produkcji wapna hydratyzowanego. W swoim przełomie przedstawiają muszelki zlepione zwartym spoiwem węglanu wapnia.

6. Wapienie eolitowe, składają się ze skorupowanych kótek, związanych węglanem wapnia. Eolitowe wapienie wyróżniają się znaczną zmiennością swego składu chemicznego, co utrudnia utrzymanie z nich wapna hydratyzowanego odpowiedniego gatunku o stałych właściwościach. Warunkiem, któremu odpowiadać powinien naturalny węglan wapnia, jeśli ma być stosowany do produkcji dobrego gatunku wapna hydratyzowanego, jest przede wszystkim ilość zawartego w nim zasadniczego składnika CaCO_3 , która nie może spaść poniżej 93%. Zawartość tlenku żelaza nie powinna przekraczać 0,7%. Zawartość krzemionki — do 2,9%.

Skład chemiczny surowca wapiennego, stosowanego do produkcji wapna palonego i hydratyzowanego powinien być następujący:

Straty prażenia	— 41,5 ÷ 43,5%
CaO	— 51,5 ÷ 55,5%
MgO	— 0,0 ÷ 2,0%
Fe_2O_3	— 0,1 ÷ 0,7%
Al_2O_3	— 0,2 ÷ 1,5%
SiO_2	— 0,5 ÷ 2,5%

Krzemionka obniża zdolność gaszenia się wapna. Fe_2O_3 obniża gatunek z powodu pogłębienia barwy wapna hydratyzowanego.

WAPNO HYDRAULICZNE

Jako surowca do produkcji wapna hydraulicznego używa się wapieni niższych w połączeniu z uzyskanymi wapieniami marglistymi. Poza tym używa się też wapieni krzemowych, pod tym jednak warunkiem, że nie są one zbyt twarde a występujące w nich krzemionki mają postać drobnych ziarn, rozproszonych mniej więcej równomiernie w całej masie surowca.

Poza tym wapienie te mogą być częściowo zdolomityzowane, co wywiera pewien wpływ na własności wytworzonego z nich produktu.

Stała pod względem ilości domieszka dolomitu w wapieniach nie wywiera szkodliwego wpływu na jakość wapna hydraulicznego.

W rzeczywistości jakość wapna hydraulicznego zmienia się w zależności od tego, czy zawarte w nim SiO_2 ma postać bezwodnika kwasu krzemowego, czy też występuje w postaci połączeń glino-krzemianowych.

Na jakość wapna hydraulicznego wpływa również mała wielkość ziarna domieszek oraz ich równomierne rozmieszczenie w całej masie surowca. Natomiast wyraźne obniżenie jakości wapna hydraulicznego daje się zauważyć nawet przy równomiernym rozłożeniu ziarn kwarcu o ile one występują w formie nieodpowiednio drobno rozproszonych, jak na przykład w postaci ziarn piasku.

Krystaliczne ziarna piasku, nawet przy drobnym zmieleniu, wchodzi w proces chemiczny z wypalonym

tlenkiem wapna. Skład chemiczny surowca, zdatnego do produkcji wapna hydraulicznego, może ulegać dość szerokim wahaniom.

Ocenę surowca pod względem składu chemicznego określa się współczynnikiem

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Współczynnik ten, w surowcu przeznaczonym do produkcji wapna hydraulicznego może się wahać w granicach 1,1 ÷ 9. Tak szerokie granice składu chemicznego pozwalają nam na wyodrębnienie dwóch rodzajów surowców do produkcji dwóch gatunków wapna hydraulicznego.

Pierwszy rodzaj to surowiec o współczynniku hydraulicznym 1,1 ÷ 1,7. Wapno hydrauliczne, uzyskane z tego rodzaju surowca, posiada więcej własności wiążących, (hydraulicznych) aniżeli własności gaszenia się wodą, (własności hydratacyjnych); nosi ono nazwę cementu romańskiego.

Surowiec, którego współczynnik stosunku procentowego wapnia do sumy składników kwaśnych, a więc krzemionki, tlenków glinu i tlenków żelaza, waha się w granicach 4,5 ÷ 9,0, daje produkt o większych własnościach wiązania się (hydratacji) aniżeli o własnościach wiązania (hydraulicznych). Proces wiązania w tego rodzaju cementach jest już procesem wtórnym, wywołanym działaniem bezwodnika kwasu węglowego znajdującego się w powietrzu. Materiały te noszą nazwę wapna powietrznego.

Skład chemiczny surowców, stosowanych do produkcji wapna hydraulicznego jest następujący:

Straty prażenia	— 35,0 ÷ 39,0
CaO	— 38,5 ÷ 49,0
MgO	— 0,0 ÷ 5,0
R_2O_3	— 2,0 ÷ 5,0
SiO_2	— 9,5 ÷ 17,5

ŻUŻEL WIELKOPIECOWY

Specjalnym i odrębnym zagadnieniem jest żużel wielkopiecowy, który nie jest surowcem kopalnianym lecz nader ważnym produktem ubocznym, otrzymywanym w przemyśle hutniczym.

Ten rozdział referatu ujmuje dwie prace zamieszczone w czasopiśmie „Cement—Wapno—Gips“ w numerze poświęconym specjalnie zagadnieniom granulowanego żużla wielkopiecowego (kwiecień 1951 rok, nr 4).

Prace te mają dla nas poważne znaczenie, ponieważ obserwacje i wnioski autorów oparte są na doświadczeniach własnych, wykonywanych na żużlu wielkopiecowym z krajowych hut i na klinkrze portlandzkim produkowanym w polskich fabrykach cementu.

Zdając sobie z tego sprawę, od jak wielu parametrów uzależniony jest wynik stałości i odpowiedniej jakości otrzymanego cementu hutniczego, tym bardziej cenimy wymienione prace, których ważniejsze ustępy w całości przytaczamy.

Mgr inż. Mazanek w artykule pod tytułem „Żużel wielkopiecowy surowcem do produkcji cementu“ podkreśla, że „cement żużlowy powstaje przez zmieszanie zwyczajnego cementu portlandzkiego z żużlem wielkopiecowym, przy czym skład żużla wielkopiecowego powinien odpowiadać następującemu warunkowi:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1$$

Cement portlandzki powinien być jak najdokładniej wymieszany z bardzo drobno zmielonym żużlem w ilości nie większej niż 85%.

Do produkcji cementu stosuje się żużle granulowane, powstające przy nagłym ostudzeniu płynnego żużla wodą lub powietrzem.

Granulacja żużla to jest przetworzenie go w stan drobnoziarnisty ma na celu nie tylko nadanie mu postaci dogodnej do dalszej przeróbki, ale również uzyskanie nowych własności. Szybkie studzenie wpływa

na wewnętrzną strukturę żuźla granulowanego. Struktura ta zależy od:

1. temperatury, przy której rozpoczęło się ochładzanie żuźla,
2. intensywności jego ochładzania to jest od długości okresu, w ciągu którego płynny żuźel uzyskał temperaturę krzepnięcia,
3. chemicznego składu żuźla.

W przeciwieństwie do metali, układy krzemianowe, do których należą również żuźle, mogą zarówno posiadać budowę szklaną, bezpostaciową jak i krystaliczną, przy czym wszystkie krzemiany, a więc i żuźle, można podzielić na dwie grupy: na intensywnie krystalizujące i na słabo krystalizujące, których struktura będzie częściowo krystaliczna i częściowo bezpostaciowa. Do tych ostatnich należą przede wszystkim żuźle kwaśne.

Granulacja żuźli kwaśnych nie wykazuje wpływu na ich strukturę wewnętrzną tak, że po granulacji pozostaje ona bezpostaciowa.

Żuźle zasadowe przy wolnym studzeniu uzyskują strukturę krystaliczną, a przy studzeniu szybkim — mieszaną. Jedynie przy momentalnym zastudzeniu udaje się uzyskać strukturę całkowicie bezpostaciową. Im zasadowość żuźla jest wyższa tym trudniej jest uzyskać strukturę bezpostaciową szybkim chłodzeniem.

Wiążące własności żuźli granulowanych zależą od ich struktury mineralogicznej. Żuźle o strukturze szklistej, okazują się bardziej hydraulicznie aktywnymi, niż żuźle wolno studzone, a więc o strukturze krystalicznej.

Uważa się, że struktura krystaliczna znamionuje najniższy stopień energetyczny, posiadający najniższy potencjał, natomiast to samo ciało, posiadające strukturę szklaną, stoi wyżej i może przy przejściu w stan krystaliczny wydzielić pewną ilość ciepła, lub innego rodzaju energii. Ciało zaś, posiadające wyższy stan energetyczny, posiada również wyższą zdolność reagowania i przetwarzania się. Powyższa teza potwierdzona jest właściwościami aktywności żuźli kwaśnych.

Roźbiór petrograficzny struktury żuźli wielkopieczowych wskazuje, że w tych żuźlach, w których przy oziębieniu powstają kryształy, nierzadko spotyka się twory krystaliczne odpowiadające cementowi portlandzkiemu.

Jeżeli w procesie stygnięcia żuźli nastąpi w pewnym zakresie krystalizacja, to zwykle spotyka się $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; natomiast $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — najbardziej aktywny w klinkrze — spotyka się jedynie w żuźlach wielkopieczowych, wytopionych na dmuchu wzbogaconym w tlen (przy bardzo wysokich temperaturach).

Związki wapnia i glinu spotyka się w żuźlach wielkopieczowych, bogatych w tlenek glinu. Badania wskazują, że najbardziej aktywnym jest $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, które są głównymi składnikami cementów glinowych.

Przeciętny skład żuźli wielkopieczowych, produkowanych w Polsce przedstawia się następująco:

tlenek wapnia CaO	— 34 ÷ 44%
tlenek magnezu MgO	— 4 ÷ 16%
tlenek krzemu SiO ₂	— 32 ÷ 37%
tlenek glinu Al ₂ O ₃	— 8 ÷ 13%
tlenek żelaza FeO	— 0,8 ÷ 2%
tlenek manganu MnO	— 0,6 ÷ 1,7%
siarka S	— 1 ÷ 2,5%

Żuźle granulowane o powyższym składzie chemicznym w zupełności nadają się do produkcji cementu. Oczywiście rozrzut zawartości poszczególnych składników w tym zestawieniu jest dość znaczny; rozrzut ten w różnych hutach i okresach jest jednak o wiele mniejszy. Obecność wymienionych składników, z wyjątkiem MnO, nie powinna wzbudzać zastrzeżeń.

Należy podkreślić, że żuźle powstające przy wytopie surówek odlewniczych odznaczają się wyższą zawartością CaO i niską zawartością MnO. Takie żuźle, w większości wypadków, zapewniają produkcję wysoko wartościowych cementów.

Żuźle surówek martenowskich są kwaśniejsze i z tego zawierają więcej MnO.

Szczególną cechą żuźli wielkopieczowych granulowanych jest zahamowanie ich aktywności, dla wyzwolenia których konieczny jest dodatek wzbudziela.

Dokładnie zmielone żuźle granulowane zostają energetycznie pobudzone przez dodatek niedużych nawet ilości wapna, cementu portlandzkiego, gipsu itp. Własności wiążące żuźli po wprowadzeniu wzbudziela okazują się niewspółmiernie wyższe niż u żuźli niewzbudzonych.

Jak w cemencie portlandzkim, tak i w żuźlu wielkopieczowym, składnikami określającymi aktywność hydrauliczną są: CaO, SiO₂ i Al₂O₃. Fe₂O₃ — w żuźlu wielkopieczowym nie jest składnikiem aktywnym, gdyż żelazo wchodzi w skład żuźla w postaci tlenku, który w tych ilościach, w jakich występuje w normalnych żuźlach nie wpływa na własności wiążące.

Rola MgO w żuźlu jest całkowicie różna niż w klinkrze cementu portlandzkiego.

W klinkrze, przy małych ilościach, MgO jest wiązany w związku $4\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ i wtedy nie wykazuje ujemnego wpływu; natomiast przy podwyższonej zawartości MgO — jeżeli pozostaje on nie związany — wywiera ujemne działanie, powodujące nierównomierne zmiany objętości.

W żuźlu wielkopieczowym szybko studzonym (granulowanym) MgO jest równomiernie rozłożone i według badań wykazuje dodatni wpływ na własności wiążące, co pozwala przy ocenie aktywności żuźli, sumować tlenek wapnia z tlenkiem magnezu.

Rola MnO jest ujemna. Każda ilość MnO w żuźlu obniża wartość cementu wyprodukowanego z tego żuźla. Szczególnie ujemną rolę odgrywają zawartości MnO powyżej 2,5%. Jak jednak wykazuje zestawienie składników żuźli wielkopieczowych — zawartość w nich MnO nie dochodzi nawet do tej liczby — chyba wyjątkowo przy produkcji surówek specjalnych.

Siarka występuje w żuźlu w postaci CaS. Przy granulacji część siarczku wapnia reaguje z wodą — w rezultacie czego powstaje H₂S a część CaS przechodzi w CaSO₄.

Badania przeprowadzone nad wpływem siarki żuźla na przebieg twardnienia cementu i na konstrukcje stalowe wykazują, że siarka ma znaczenie ograniczone.

Mgr Kazimierz Cichoń w artykule pod tytułem „W jakim stosunku dozować żuźel wielkopieczowy przy produkcji cementu“ przedstawia wyniki szeregu prób nad doborem ilościowym klinkru portlandzkiego i granulowanego żuźla wielkopieczowego, celem uzyskania cementu hutniczego o najkorzystniejszych właściwościach wytrzymałościowych. Okazuje się, że cement o takich właściwościach otrzymuje się pod warunkiem, jeżeli skład chemiczny otrzymanej zmielonej mieszaniny klinkru i żuźla przedstawia się następująco:

SiO ₂	— 27 ÷ 28%
Al ₂ O ₃	— 7 ÷ 8%
Fe ₂ O ₃	— 2 ÷ 3%
CaO	— 54 ÷ 55%
MgO	— 4 ÷ 5%

Przy zachowaniu powyższego składu chemicznego cementu hutniczego, wykonanego na bazie kilku krajowych klinkrów portlandzkich i żuźli granulowanych z hut śląskich, otrzymano najlepsze wyniki wytrzymałościowe dla zapraw z niego wykonanych. Przy odchyleniach, zmieniających wyżej podany stosunek procentowy poszczególnych jego składników, można było obserwować zawsze spadek wytrzymałości cementu hutniczego.

Jednym z bardzo ważnych warunków stawianych żuźlowi granulowanemu jest jego wilgotność. Polski przemysł hutniczy do niedawna produkował żuźel granulowany stosując tylko metodę mokrą. Zawartość wody w nim wynosi około 30%. Tak znaczna zawartość wody jest nieekonomiczna, ponieważ pociąga za sobą znaczne inwestycje w przemyśle cementowym i znaczne zużycie węgla dla wysuszenia żuźla mokrego.

W roku bieżącym przemysł hutniczy po raz pierwszy dostarczył nieznaną ilość żuźla produkowanego metodą półsuchą o zawartości wody nie przekraczającej 10%. Zagadnienie dostarczenia przez przemysł hutniczy żuźla granulowanego w formie półsuchej ma kapitalne znaczenie dla gospodarki narodowej, gdyż nakłady inwestycyjne na tego rodzaju produkcję są znacznie mniejsze w hutnictwie aniżeli w przemyśle cementowym dzięki możliwości wykorzystania dużych ilości ciepła odpadkowego w hutach.

WNIOSKI

1. Wielkie, niewykorzystane zapasy surowca kamienia wapiennego, margla, kredy, gipsu, dolomitu, żuźla hutniczego, tufów, łupków sapropelowych i niższych gatunków łupków rudzkich, odpadków szlamów wapiennych przy produkcji sody — z jednej strony a z drugiej — tanie źródło energii cieplnej, którą zapewniają niskogatunkowe miały węglowe i koksiki — powinny nas postawić na jednym z pierwszych miejsc w Europie pod względem produkcji materiałów wiążących.
2. Znaczne zapasy surowców, dotychczas jeszcze niedostatecznie zbadane na całym terytorium naszego państwa, nie tylko pod względem ilościowym lecz również jakościowym, powinny zostać przebadane;
 - a) ze specjalnym uwzględnieniem terenów północno-wschodnich kraju,
 - b) w kierunku rozszerzenia bazy surowcowej dla znacznego powiększenia ilości materiałów wiążących typu romańskiego, powietrznego, dolomitowego, magnezytowego, anhydrytowego, gipsowego i żuźlowego,
3. Brak surowców wysokoprocenowych, nadających się do produkcji dotychczasowymi klasycznymi metodami tlenku glinu i soli potasowych, powinien być w części pokryty przez podjęcie przez przemysł cementowy ubocznej produkcji tych związków na bazie nowych metod produkcyjnych.
4. Nowopowołany Instytut Budowlanych Materiałów Wiążących wraz z Katedrą Akademii Górniczo-Hutniczej i Państwowym Instytutem Geologicznym powinny opracować normy dla surowców nadających się do produkcji wiążących materiałów budowlanych.

LITERATURA

Mgr inż. J. Grzymek: Chemofizyczne warunki surowców materiałów wiążących. „Cement—Wapno—Gips“ nr 5—7/50.
 Mgr inż. Mazanek: Zużel wielkopiecowy surowcem do produkcji cementu. „Cement—Wapno—Gips“ nr 4, 1951

Mgr K. Cichoń: W jakim stosunku dozować żużel wielkopiecowy przy produkcji cementu. „Cement—Wapno—Gips“ nr 4, 1951

ODPOWIADAMY NA PYTANIA

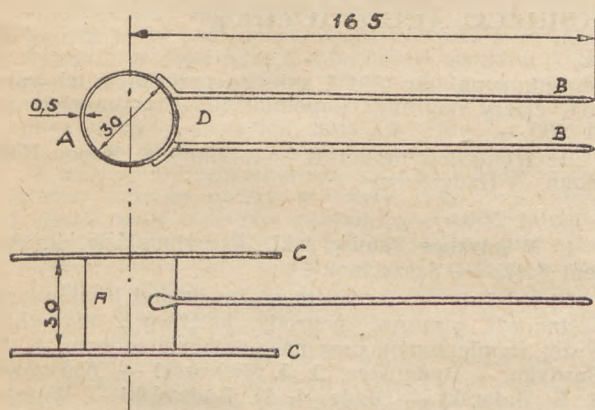
Pytanie: Czy do badania zmiany objętości cementu należy stosować próbę Le Chatelier'a i jak się ją wykonuje?

Władysław Z.

Odpowiedź: Próba Le Chatelier'a jest to metoda badania zmiany objętości zaczynu cementowego. Przewidziana jest ona przez normy zagraniczne badania cementu, a mianowicie przez normę francuską NFP-15-301 i normę angielską BSS 12:1947.

Próby tej nie przewidują polskie normy dla cementu, niemniej jednak jest ona na ogół stosowana we wszystkich naszych cementowniach.

Badania wykonuje się w pierścieniu Le Chatelier'a, którego rysunek podany jest poniżej.



Pierścień Le Chatelier'a składa się z właściwego pierścienia A, wykonanego z blachy stalowej o odpowiedniej sprężystości, dwóch drutów stalowych, przytwierdzonych do pierścienia, t. zw. „wąsów“, B oraz płytek szklanych C. W środku pomiędzy przytwierdzonymi „wąsami“ pierścień jest rozcięty D, dla umożliwienia rozszerzania się próbki zaprawy.

Badanie według tej metody wykonuje się w następujący sposób: zaczyn cementowy, sporządzony z 50 g cementu z właściwą ilością wody oznaczoną poprzednio na aparacie Vicat'a według normy PN/B-04300 — „Cementy — Badania cech fizycznych“, wkłada się do pierścienia Le Chatelier'a, ustawionego na płytce szklanej.

Płytkę wraz z pierścieniem potrząsa się przez lekkie uderzenie nią o brzeg stołu, celem usunięcia z zaczynu pęcherzyków powietrza. Nadmiar zaczynu usuwa się z pierścienia za pomocą drugiej płytki szklanej przez wygładzenie powierzchni, przy czym płytką tą przykrywa się górną powierzchnię pierścienia z zaczynem. Pierścień wraz z obydwoma płytkami wkłada się do wody gdzie pozostaje on przez 24 godziny.

Temperatura materiału, otoczenia i wody powinna być zachowana zgodnie z wymaganiami normy PN/B-04300, to znaczy w granicach $17 \div 20$ °C.

Po wyjęciu z wody mierzy się rozstęp „wąsów“ pierścienia z dokładnością do 0,5 mm i pierścień z zaczynem umieszcza w naczyniu z zimną wodą. Wodę w naczyniu w ciągu 15 minut doprowadza się do wrzenia i gotuje przez 3 godziny. Po upływie tego czasu wyjmuje się gorącą próbę i mierzy rozstęp „wąsów“ pierścienia z dokładnością do 0,5 mm.

Różnica pomiarów mierzona w milimetrach przed i po gotowaniu jest miarą zmiany objętości zaczynu.

Próba Le Chatelier'a jest metodą ilościową, ponieważ polega na mierzeniu odchylenia „wąsów“ pierścienia w milimetrach, a nie na obserwacji wzrokowej, jak to ma miejsce przy plackach (PN/B-04300)

Według norm angielskich i francuskich największe dopuszczalne zwiększenie odstępów między „wąsami“ pierścienia wynosi 10 mm.

S. B.

W dniu 13 listopada 1953 r. zginęła tragiczną śmiercią

IRENA SOCJUSZOWA

Sekretarz Redakcji miesięcznika „Cement—Wapno—Gips“

Wraz z Jej zgonem, czasopismo straciło najbardziej oddanego pracownika a Komitet Redakcyjny — najlepszą Koleżankę.

Cześć Jej pamięci!

Z PRASY ZAGRANICZNEJ

SILIKATTECHNIK (NRD) T. 4, N. 7, LIPIEC 1953.

Czasopismo to przeznaczone jest do obsługi wszystkich przemysłów, których technologia oparta jest o chemię krzemianów.

Materiał redakcyjny jest pod tym względem rozłożony bardzo równomiernie i w każdym zeszytce znajdują się artykuły dotyczące szkła, ceramiki i materiałów wiążących.

Artykuł wstępny omawia zadania i dotychczasowe osiągnięcia Państwowej Komisji Geologicznej na odklinku surowców mineralnych (Neels).

Ogólne zagadnienia surowcowe poruszone są w artykule, którego część pierwsza omawia nowsze poglądy na mechanizm i chemizm powstawania kaolinitu, a w zakończeniu podane są propozycje dotyczące klasyfikacji i nomenklatury surowców ilastych (Urban).

Zapożyczona z literatury radzieckiej praca, dotycząca wpływu krzemionki na oznaczanie glinu przy pomocy oksychinoliny, zasługuje na uwagę naszych analityków (Dubrowo).

Kolektyw pracowników cementowni Rüdersdorf zamieszcza sprawozdanie z badań dotyczących radzieckiego pomysłu mielenia klinkru portlandzkiego na mokro. Przemiał taki, uruchomiony bezpośrednio na placu budowy, prowadzi do uzyskania zaczynu cementowego gotowego do mieszania w betoniarnie z piaskiem i kruszywem. Podane wyniki liczbowe świadczą, że mielenie klinkru z wodą podnosi wczesne wytrzymałości uzyskanego tą drogą cementu.

Krótki, ale interesujący artykuł omawia przyczyny wahań zawartości CaCO_3 w surowcu i podaje metody obliczenia wielkości przypuszczalnego błędu (Vogel).

Obszerny artykuł dotyczący selektywnej odbudowy złóż surowca cementowego powinien zwrócić uwagę służby geologiczno-górnicznej naszych przemysłów, a proponowane, dość zresztą złożone metody odbudowy należałoby przeanalizować pod kątem ich ewentualnego zastosowania w naszych warunkach surowcowych.

Redakcja omawianego miesięcznika w szerokim zakresie korzysta z publikacji zamieszczanych w fachowej prasie radzieckiej i w każdym zeszytce stawia do dyspozycji czytelników wybór wzorowo tłumaczonych lub tylko streszczonych artykułów z pism radzieckich.

CEMIENT (LENINGRAD) — T. 19, N. 4, LIPIEC—SIERPIEŃ 1953

Czwarty tegoroczny zeszyt czasopisma stoi pod znakiem zawsze aktualnej walki o przedłużenie okresu służby wykładki ogniotrwalej w piecu obrotowym. Artykuł wstępny omawia to zagadnienie obszernie i stwierdza, że ustalone przez ministerstwo normy trwałości wykładki mogą i muszą być znacznie przekroczone.

Sprawozdanie z odbytego w dniach 21—23. IV. 53 posiedzenia Rady Technicznej Ministerstwa Przemysłu Materiałów Budowlanych ZSRR szczegółowo obrazuje tematykę obrad i głosy z dyskusji, które pozwalają zorientować się w panujących obecnie w Związku Radzieckim sposobach podnoszenia stopnia wykorzystania pieców obrotowych.

Wyjątek ze stenogramu posiedzenia przedstawia osiągnięcia cementowni „Komunar“ na polu przedłużenia trwałości wykładki i podaje interesujące sposoby nakładania szlaki ochronnej.

Artykuł znawcy pieców obrotowych Chodorowa, napisany wspólnie z N. N. Kraszennikowem, zawiera wytyczne do automatyzacji procesu wypalania klinkru w piecach obrotowych oparte na doświadczeniach dokonanych na piecach długości 107 m.

Interesujący referat Toropowa i Wolfsona przynosi wyniki z doświadczeń dotyczących stosowania fluoroków i fluorokrzemianów jako topników.

Zastosowanie kwaśnych żużli wielkopieczowych zamiast gliny do produkcji cementu portlandzkiego jest przedmiotem artykułu K. N. Zilbermana, który na podstawie wyników doświadczeń ruchowych udawadnia możliwość stosowania tych żużli przy mokrej metodzie produkcji cementu.

Obszerny artykuł poświęcony jest nowej metodzie produkcji wyrobów eternitowych z zastosowaniem autoklawowania, co umożliwi zastąpienie części cementu i azbestu mielonym piaskiem.

Stały dział czasopisma, poświęcony wymianie doświadczeń, przynosi interesujące rozważania w sprawie prawidłowego instalowania ekshaustorów i opis rekonstrukcji suszarni dodatków do cementu.

Wyniki konkursu o książce technicznej

Po dokładnym zapoznaniu się z odpowiedziami, nadesłanymi na pytania ankiety ogłoszonej w maju 1953 roku przez „Głos Pracy“ i Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Sąd Konkursowy w składzie przedstawiciela NOT jako przewodniczącego oraz przedstawicieli Redakcji „Głosu Pracy“ i Państwowych Wydawnictw Technicznych, postanowił, zgodnie z warunkami konkursu: trzy pierwsze nagrody w wysokości po zł 400,— każda przyznać następującym osobom: 1. **Stanisław Karałow** — Piastów k/Warszawy, 2. **Fran-ciszek Kościelniok** — Chorzów I, 3. **Leszek Kumor** — Dębica.

Sześć drugich nagród po zł 300,— każda:

1. **Władysław Chawrona** — Jarosław, 2. **Bonifacy Pałasiński** — Warszawa, 3. **Konrad Pietrowski** — Siemianowice, 4. **Władysław Sołowij** — Rzeszów, 5. — **Zdzisław Szajkowski** — Warszawa, 6. **Władysław Wojciechowski** — Gorlice.

Dziesięć trzecich nagród po zł 200,— każda:

1. **Roman Bielak** — Międzychód, 2. **Alojzy Gajewski** — Poznań, 3. **Mieczysław Janik** — Gliwice, 4. **Gedeon Kostka** — Imielin, 5. **Stefan Łabisz** — Bydgoszcz, 6. **Andrzej Sawicki** — Poznań, 7. **Henryk Szarf** — Kędzierzyn, 8. **Leszek Wątróbski** — Warszawa, 9. **Lucjan Zuzia** — Kraków, 10. **Eugeniusz Zybur** — Świebodzice.

Ponadto Sąd Konkursowy postanowił wyróżnić dodatkowo cztery odpowiedzi, pomimo niedotrzymania

warunków ankiety (pkt 1 ankiety) przyznając ich autorom cztery nagrody uzupełniające — mianowicie po zł 200.—

1. **Władysław Makulski** — Kolbudy, 2. **Benon Kollmann** — Bydgoszcz,

po zł 150.—

1. **Władysław Januszyński** — Swinoujście, 2. **Antoni Joško** — Szczecinek.

Niezależnie od nagród pieniężnych Sąd Konkursowy postanowił przyznać nagrody książkowe wszystkim wyżej wymienionym oraz następującym osobom: 1. **A. Badyga** — Bydgoszcz, 2. **J. Bielawski** — Warszawa, 3. **E. Bojarski** — Opole, 4. **M. Budzyński** — Warszawa, 5. **S. Friedrich** — Poznań, 6. **S. Głębocki** — Wodzisław Śląski, 7. **J. Huchla** — Wrocław, 8. **S. Izdebski** — Łuków, 9. **E. Jankowski** — Poznań, 10. **J. Ko-stecki** — Warszawa, 11. **H. Krysiak** — Skarżysko Kamien., 12. **E. Kuchar** — Warszawa, 13. **J. Marczukajtis** — Mikuszowice, 14. **F. Mrózek** — Opalenica, 15. **J. Przybyła** — Gorlice, 16. **A. Pysz** — Żywiec, 17. **S. Ruchenbauer** — Lublin, 18. **J. Runka** — Międzychód, 19. **S. Sawicki** — Poznań, 20. **T. Skrzyński** — Poznań, 21. **W. Słowińska** — Wrocław, 22. **S. Szydek** — Kraków, 23. **T. Węgrzyn** — Kraków, 24. **J. Winter** — Wrocław, 25. **R. Wójcik** — Warszawa, 26. **A. Ziemięcki** — Warszawa, 27. **S. Zientara** — Chrzęchów.

Cementy te badano na cechy fizyczne z rozszerzalnością zaczynu oraz na cechy wytrzymałościowe zaprawy z cementu. Wyniki zamieszczono w tablicy VI i VII.

Jak widać z przytoczonych danych, otrzymane cementy wykazywały bardzo małą rozszerzalność (poza próbą nr 4) i można je zaliczyć do typu cementów bezskurczowych. Najwyższe wytrzymałości wykazały cementy z mieszanką przegotowaną w autoklawie (pró-

ba 1 i 2), jednak do prób na skalę półtechniczną wytypowano mieszankę F, ponieważ były trudności z otrzymaniem autoklawu o odpowiednio dużej objętości.

Pierwsze próby na skalę półtechniczną przeprowadzono z końcem 1953 roku.

Badania przeprowadziła mgr inż. Barbara Dybowska przy współudziale pracowników Centralnego Laboratorium Przem. Cementowego w Sosnowcu.

WNIOSKI

1. Na podstawie żuźli wysokoglinowych oraz na podstawie cementu portlandzkiego przez dodanie składnika rozszerzającego można otrzymać cement rozszerzający się lub bezskurczowy.
2. Należy dalej prowadzić próby laboratoryjne i półtechniczne w celu opracowania metody sporządzania składnika rozszerzającego i należytego doboru ilości dodawanego składnika do żuźla ewentualnie cementu.
3. Należy przeprowadzić próby otrzymywania cementu rozszerzającego się przez dodatek gipsu surowego do żuźla wysokoglinowego.
4. Należy przeprowadzić próby zastosowania w praktyce cementów rozszerzających się i bezskurczowych, otrzymanych przy próbach półtechnicznych do izolacji wodnej fundamentów i podziemnych części budynków, do umocowywania maszyn na fundamentach, do połączeń rur wodociągowych i kanalizacyjnych, do zastąpienia ołowiu przy uszczelnieniach oraz do doraźnej i szybkiej naprawy uszkodzeń żelazobetonowych i betonowych konstrukcji.

LITERATURA

1. Sbornik statiej pod red. W. W. Michajłowa, Moskwa 1951
2. Hans Kühl, Zement Chemie, Berlin 1951
3. Zement—Kalk—Gips Nr 11 z grudnia 1952
4. Stroitelnyje materialy, Sbornik nr 1, Moskwa 1949

NOWOŚCI WYDAWNICZE

- BIELAWSKI S.: Napęd elektryczny. 1953, s. 315, zł 14.60. Zatwierdzone do użytku szkolnego przez CUSZ.
- BLUMKE F.: Autopompy i motopompy pożarnicze. 1953, s. 172, zł 11.80
- BUJAK A.: Lutowanie twarde. 1953, s. 124, zł 8.20
- CHMIELEWSKI H.: Logarytmiczny suwak rachunkowy. Wyd. 3 rozszerzone 1953, s. 48, zł 3.60
- CIAS W.: Jakość stali obrabianej cieplnie. 1953, s. 76, zł 5.—
- CZACHOWSKI W.: Ładowarki chodnikowe do kamienia. 1953, s. 79, zł 5.30
- CZYRSKI W.: Spawanie stali stopowych. 1953, s. 223, zł 26.— (w opr.)
- GOSZTOWTT L.: Rurociągi i armatura. 1953, s. 224, zł 19.50 (w oprawie)
- HENNEL S., ROZPEDEK S.: Wysokowydajne toczenie nożem Kolesowa. 1953, s. 56, zł 4.50
- Kalendarzyk elektrotechniczny. 1954—1955. Praca zbiorowa pod red. naczelną B. Konorskiego. Stowarzyszenie Elektryków Polskich. Wyd. 9 — przedruk z klisz wydania 8. 1953, s. 947, zł 60.— (w oprawie)
- Katalog aparatury naukowej i pomiarowej produkowanej przez ZSRR i Kraje Demokracji Ludowej. Część 2. Polska Izba Handlu Zagranicznego. 1953, s. 337, zł 30.—
- KIELCEW W. W., TESNER P. A.: Sadza. Własności, produkcja i zastosowanie. Tłum. z ros. J. Bruss. 1953, s. 176, zł 13.80
- Klasyfikacja dziesiętna. Wydanie skrócone. Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej. 1953, s. 164, zł 38.50 (w oprawie)
- KOSTECKI T.: Zasady automatyzacji i kontroli procesów produkcyjnych. 1953, s. 280, zł 22.50
- LEBDA E.: Beton. Technologia i wykonanie. 1953, s. 143, zł 10.60
- LENKIEWICZ W.: Roboty tynkowe. 1953, s. 134, zł 8.—
- LEWICKI T.: Części maszyn w zarysie. Wyd. 2 niezmienione. 1953, s. 126, zł 10.50
- MADEJ R.: Oszczędna gospodarka parą w przemyśle. 1953, s. 151, zł 15.80
- MALINOWSKA I.: Stanisław Zawadzki 1743—1806. „Mistrzowie Architektury Polskiej“. Instytut Urbanistyki i Architektury. 1953, s. 114, zł 9.30
- MAZUR M.: Nagrzewanie promiennikowe. 1953, s. 176, zł 14.70
- NAUMOW N. A.: Zakłady wytwórcze przemysłu budowlanego. Tłum. z ros. W. Bielski. 1953, s. 212, zł 19.— (w oprawie)
- NAZAREWSKI J.: Ruch racjonalizatorski w przemyśle maszyn elektrycznych. 1953, s. 163, zł 10.50
- Przepisy bezpieczeństwa pracy w eksploatacji urządzeń elektroenergetycznych sieci miejskich i wiejskich. Wyd. II. 1953, s. 106, zł 10.—
- RIESS H.: Zużycie wielkopieczone w technice budowlanej. 1953, s. 167, zł 12.20
- RZĘCKI M.: Użytkowanie butli z gazami w przemyśle. 1953, s. 116, zł 8.80
- SADOWSKI A.: Wyglądanie powierzchni metali luźnymi materiałami ściernymi. 1953, s. 110, zł 8.—
- SZAWERNOWSKI P.: Bezpieczeństwo i higiena pracy przy robotach pogłębiarskich. 1953, s. 124, zł 8.60
- Wybrane zagadnienia inżynierii chemicznej. Praca zbiorowa. 1953, s. 559, zł 59.— (w oprawie)
- ZENCZYKOWSKI W.: Budownictwo ogólne. Tom I. Materiały i wyroby budowlane. Wyd. 5 (drugie drukowane). 1953, s. 512, z. 55.—

Książki poprzednio wydane

- BERTRAM G. E.: Badania gruntów w laboratoriach połowych. Tłum. z ang. C. Steckiewicz. 1953, s. 106, zł 10.50
- BLAETH T., DĘGOWSKI Z.: Dozór i konserwacja maszyn budowlanych. 1953, s. 133, zł 7.70
- CHRZANOWSKI S.: Płyty słomiane i trzciniowe w budownictwie wiejskim. 1952, s. 150, zł 7.50
- DRECKI A.: Naparzalnie niskoprężne. 1953, s. 186, zł 14.50
- HUPERT S.: Połączenia spawane konstrukcji stalowych w budownictwie. 1953, s. 175, zł 17.—
- HAMLER J., HAMLER W.: Pralnie. 1953, s. 162, zł 13.50
- Katalog prefabrykatów żelbetowych i betonowych. Ministerstwo Budownictwa Przemysłowego. 1953, s. 65, zł 13.—
- KOTARSKI Z.: Trzcina i jej zastosowanie w budownictwie. 1953, s. 92, zł 6.50
- METZ L.: Przeciwożniowe zabezpieczenie drewna. Tłum. z niem. R. Zieliński. 1953, s. 170, zł 12.50

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki