



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 635

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 82
(21) PV 5954-82

(51) Int. Cl.³
C 04 B 7/00

(40) Zveřejněno 16 04 84

(45) Vydáno 01 05 86

(75)

Autor vynálezu

ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr.CSc.,
KOLÁŘ KAREL ing., PRAHA,
ZADÁK ZDENEK ing. CSc., KOLÍN,
FRIML ZDENEK ing., JAROMĚŘ,
NOVOVNÝ JAROSLAV ing.DrSc., PRAHA

(54)

Modifikované hydraulické pojivo na bázi
cementářského slínku

Vynález řeší hydraulické pojivo s nastavitelnou dobou počátku tuhnutí. Modifikované hydraulické pojivo je založeno na směsi, sestávající z 85 až 99,89 hmotnostních umletého cementářského slínku, 0,1 až 10 hmotnostních uhličitanu, kyselého uhličitanu, hydroxydu, křemičitanu, kyselého křemičitanu, kyselého sířičitanu nebo a/štavelanu alkalického kovu, 0,1 až 5 hmotnostních sole kondenzačního produktu směsi, sestávající z alespoň poloviny fenolu a nejvýše poloviny sulfonačního produktu β -naftolu, jehož nejvýše 70 % kyselych skupin je obsaženo trojmocným kationem ze skupiny kovu železa, hliníku nebo/a chrómu a dále nejméně 17 hmotnostních záměsové vody. Sůl kondenzačního produktu může být též částečně zoxidována.

Vynález se týká hydraulického pojiva na bázi cementářského slínku, umletého bez přídavku sádrovce, a řeší problém složení pojiva s nastavitelným počátkem tuhnutí a má samorozlévací schopnost.

Z CS autorských osvědčení č.225 063 a 225 064 (PV 6325-80 a 6326-80) je známo vyrábět pojiva na bázi silikátů bez přídavku sádrovce tak, že k mletému cementářskému slínku se přimísí 0,1 až 10 % hmotnostních uhličitanu, kyselého uhličitanu nebo hydroxidu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin a 0,01 až 5 % hmotnostních kondenzačního sulfometylovaného produktu fenolů s formaldehydem, jehož kyselé skupiny jsou do 70 % obsazeny trojmocným kationtem ze skupiny kovů železa, hliníku nebo chrómu, popřípadě stejného množství téhož produktu, který byl dále zoxidován působením kyslíku. Tato pojiva mají sice oddálený počátek tuhnutí po přídavku záměsové vody, nikoliv však zcela regulovatelný.

Bylo nalezeno, že uvedený nedostatek zmírňuje modifikované hydraulické pojivo na bázi cementářského slínku, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 85 až 99,89 % hmotnostních umletého cementářského slínku, 0,1 až 10 % hmotnostních uhličitanu, kyselého uhličitanu, hydroxidu, křemičitanu, kyselého křemičitanu, kyselého síranu, kyselého siřičitanu nebo/ a šťavelanu alkalického kovu, 0,01 až 5 % hmotnostních sole kondenzačního produktu směsi, sestávající z alespoň poloviny fenolů a nejvýše poloviny sulfonačního produktu β -naftolu, jehož nejvýše 70 % kyselých skupin je obsazeno trojmocným kationtem ze skupiny kovů železa, hliníku nebo/ a chrómu a dále nejméně 17 % hmotnostních záměsové vody.

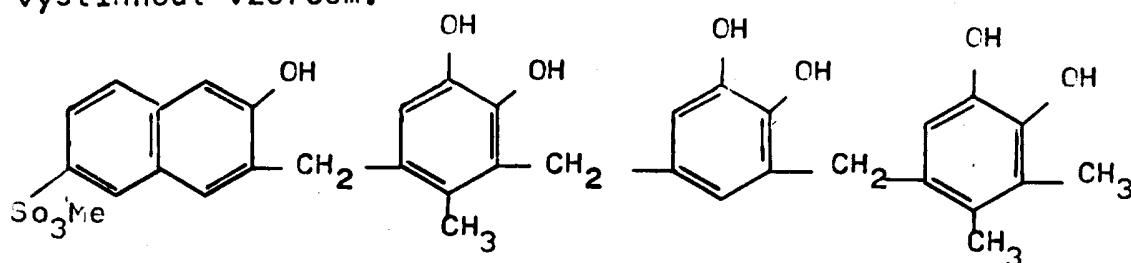
S výhodou může být sůl kondenzačního produktu zoxidována působením nejméně 0,5 % hmotnostních kyslíku, vztaženo na hmotnost fenolů v kondenzačním produktu.

U pojiva podle vynálezu lze volbou přidávaného množství sole kondenzačního produktu docílit požadované doby počátku tuhnutí. Současně má vyšší samorozlévací schopnost proti jiným známým pojivům při stejném obsahu záměsové vody.

Podstatu vynálezu lze seznat z příkladů provedení, na které se vynález nijak neomezuje. Uváděná % jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do sulfonační baňky bylo předloženo 192 g β -naftolu a 154 g kyseliny sírové 96%ní. Za míchání se sulfonovalo při teplotě 110° až 115°C po dobu 30 minut. V kondenzační nádobě, vybavené míchadlem a s možností ohřevu i chlazení se připravil roztok 300 g difenu s obsahem 82 % pyrokatechinu v 300 g vody. Za míchání se přidal sulfonát β -naftolu, připravený podle dříve uvedeného postupu a teplota se upravila na 40° C a postupně během 120 minut se přidalo 208 g formaldehydu 36%ního. Teplota se udržovala v rozmezí 45 až 60° C. Po skončení přidavku formaldehydu se ještě 60 minut míchalo a potom přidalo 200 g NaOH 40%ního. Následně se přidalo 120 g roztoku FeCl_3 40%. Tento produkt, označený jako produkt A, byl použit jako plastifikátor. Strukturu kondenzačního produktu A lze vystihnout vzorcem:

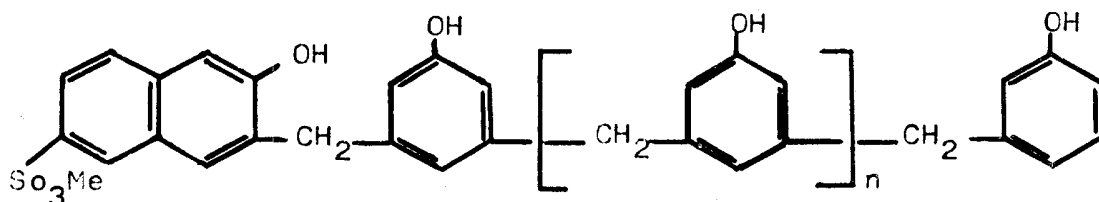


kde Me značí Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} nebo Na^+ .

Příklad 2

231 635

Sulfonát β -naftolu byl připraven shodně s příkl. 1. V kondenzační nádobě se rozpustilo 188 g fenolu v 200 g vody, přidal se sulfonát β -naftolu a kondenzovalo se 3 hodiny při 50 až 80° C. Potom se nechalo ještě 60 minut míchat, zchladilo se na 50° C a přidalo se 200 g NaOH 40% ního. Po promíchání směsi se dále přidalo za stálého míchání 100 g 35% ního $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$. Tento produkt byl označen jako produkt B a byl použit k přípravě pojiva. Strukturu produktu B lze vystihnout vzorcem:



kde h značí Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} nebo Na^{+} a n je 0 až 2.

Příklad 3

Pro přípravu cementové kaše byl použit cementářský slínek z cementárny Hranice umletý na měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ za přítomnosti 0,3% ligninsulfonátu sodného. Z tohoto cementu byla za přídavku 1% Na_2CO_3 a 1% produktu A připravena volně tekutá kaše přídavkem 26 % záměsové vody. Počátek tuhnutí kaše byl po 7 hodinách. Kaše po zatvrdnutí dosáhla po 1 dni pevnosti v tlaku 13,7 MPa, po 7 dnech 38 MPa a po 28 dnech 120 MPa.

Příklad 4

Pro přípravu cementové kaše byl použit stejný cement jako v příkladě 1. Za přídavku 1% Na_2CO_3 a 1% produktu B byla připravena kaše s 26 % záměsové vody, volně tekuté konsistence. Tato kaše měla počátek tuhnutí již po 15 minutách a dosáhla po 1 dni pevnosti v tlaku 58 MPa, po 7 dnech 97

a po 28 dnech 100 MPa.

Příklad 5

231 035

Pro přípravu cementových kaší byl použit jako cement cementářský slínek z cementárny Štramberk, umletý na měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ a slínek z cementárny Hranice umletý na měrný povrch $390 \text{ m}^2/\text{kg}$. Kaše měly tekutý charakter. Poměr záměsové vody k cementu je označen symbolem w .

cement	přísady	počátek tuhnutí	w
Štramberk	1% Na_2CO_3 + 1% produkt A	3,5 hodin	0,22
	1,4% NaHCO_3 + 1% produkt A	5 hodin	0,23
	1% Na_2SiO_3 + 1% produkt A	2 hodiny	0,23
Hranice	1% Na_2CO_3 + 1% produkt A	28 hodin	0,27
	2% Na_2CO_3 + 0,3% produkt A	24 hodiny	0,30

Příklad 6

Podobně jako v příkladu 5 byl pro přípravu cementových kaší použit produkt B.

cement	přísady	počátek tuhnutí	w
Štramberk	1% Na_2CO_3 + 1% produkt B	5 minut	0,25
Hranice	1% Na_2CO_3 + 1% produkt B	20 minut	0,27
	1% NaHCO_3 + 1% produkt B	30 minut	0,27

Pojivo podle vynálezu je přednostně určeno pro výrobu prefabrikátů na linkách.

Příklad 7

231 635

Pro přípravu cementových kaší byl umlet slínek z cementárny Lochkov za přítomnosti 0,2 % hmotn. ligninsulfonanu sodného jako mlecí přísady. Umletý slínek měl měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$. Nejprve byla provedena zkouška s přípravou kaše s $w=0,22$, kdy k umletému slínku bylo přidáno 1 % Na_2CO_3 , rozpuštěné v záměsové vodě. Takto připravená směs byla zcela nezpracovatelná. K témuž umletému slínku bylo přidáno 1 % produktu A připraveného podle příkladu 1, který byl rozpuštěn v záměsové vodě a byla provedena zkouška s přípravou kaše o $w=0,22$. Tato směs byla jen velmi obtížně zpracovatelná. Při přípravě kaše o $w=0,22$, kdy bylo v záměsové vodě rozpuštěno 1 % Na_2CO_3 a 1 % produktu A, měla kaše volně tekutý charakter. Viskozita kaše měřená na rotačním viskozimetru při rychlostním gradientu 90 s^{-1} byla $1,2 \text{ Pa.s}$. Tato cementářská kaše při měření na reologickém přístroji, který umožňuje snímání hysterezních reologických smyček, nevykazovala prakticky mez toku. Tím se také tato směs odlišovala od kaší běžných portlandských cementů, které mají mez toku.

Příklad 8

Obdobně jako v předchozím příkladě bylo postupováno při použití slínku z cementárny Lochkov, který byl umlet na měrný povrch $350 \text{ m}^2/\text{kg}$. Při přípravě cementové kaše o $w=0,22$ za použití 1,5 % Na_2CO_3 a 0,75 % produktu B, připraveného podle příkladu 2, bylo dosaženo obdobných výsledků.

Pojivo podle vynálezu lze využít především tam, kde je účelné používat co nejméně záměsové vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 835

1. Modifikované hydraulické pojivo na bázi cementářského slínku mletého na měrný povrch 150 až $3000 \text{ m}^2/\text{kg}$ a jehož 5 až 95% hmotnostních částic je menších než $5 \text{ } \mu\text{m}$, aditiva na bázi směsi sole sulfometylovaného kondenzačního produktu fenolů s formaldehydem, jehož kyselé skupiny jsou do 70% obsazeny kationtem ze skupiny železa, hliníku nebo chrómu, případně zoxidovaného působením kyslíku a uhličitanu, kyselého uhličitanu, hydroxidu, křemičitanu, kyselého křemičitanu, kyselého síranu, kyselého siřičitanu nebo/a šťavelanu alkalického kovu, vyznačený tím, že obsahuje 86 až $99,89 \%$ hmotnostních cementářského slínku, $0,1$ až 10% hmotnostních uhličitanu, kyselého uhličitanu, hydroxidu, křemičitanu, kyselého křemičitanu, kyselého síranu, kyselého siřičitanu nebo/a šťavelanu alkalického kovu, $0,01$ až 5% hmotnostních sole kondenzačního produktu směsi, sestávající z alespoň poloviny fenolů a nejvýše poloviny sulfonačního produktu β -naftolu, jejichž nejvýše 70% kyselých skupin je obsazeno trojmocným kationtem ze skupiny kovů železa, hliníku nebo/a chrómu a dále nejméně 17% hmotnostních záměsové vody.
2. Pojivo podle bodu 1, vyznačené tím, že fenolem je dvojsytný fenol.
3. Pojivo podle bodu 2, vyznačené tím, že dvojsytným fenolem je pyrokatechin.