



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 918

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 04 81
(21) PV 2634-81

(51) Int. Cl.³
C 04 B 13/20

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr.CSc., PRAHA TOMIS BOŘIVOJ ing., PARDUBICE
ZADÁK ZDENĚK ing.CSc., KOLÍN NOVOTNÝ JAROSLAV prof.ing.DrSc., KOLÁŘ KAREL ing.,
PRAHA MATUŠINA JAN doc.ing.DrSc., BRNO DOLEŽAL JOSEF, PRAHA

(54) Směs pro stavební účely, prostá sádrovce

1

Vynález se týká směsi pro stavební účely, prostých sádrovce. Přesněji řečeno, vynález se týká směsi hydraulických cementů pro betony nebo malty a vztahuje se zejména k takovým složením nebo směrím, které obsahují přísady zlepšující pevnostní vlastnosti vytvořených struktur.

Ve světové technice se věnuje velká pozornost těm přísadám k pojivům, na bázi silikátů, které mají vyhovující dispergující vlastnosti a jsou dobrými plastifikátory. Jejich použitím se dosahuje zlepšení některých vlastností betonů, jako například lepší zpracovatelnosti, větší objemové stálosti, vyšší vodotěsnosti, rychlého nárůstu pevnosti, velké dlouhodobé pevnosti, schopnosti vhodného tuhnutí a tvrdnutí při snížených teplotách atd.

Jako účinné plastifikátory cementových soustav jsou užívány například ve vodě rozpustné sulfonové ligniny, lignosulfonany o různých stupních sulfonace, dále sole kyseliny lignosulfonové, jako je lignosulfonan sodný, které zlepšují kvalitu a vlastnosti betonu a betonových směsí a jsou oceňovány pro svou vysokou aktivitu (Sergejevová N. a kol., Chim.drev. 3 (1979)3).

Dosud užívané směsi pojiv jsou založené na hydraulickém portlandském cementu a obsahují nejméně 0,01 % hmot. plastifikačních a regulačních přísad, přepočteno na cement. Za účelem zvýšení účinku přísad se k materiálům obsahujícím sulfonový lignin přidávají sole hliníku, chromu, mědi nebo železa, popřípadě jejich směsí tak, že ionty kovů zmíněných solí jsou přítomny v množství ekvivalentním 1 až 50 % hmot. odpovídajících sulfátových solí, počítáno na sulfonovaný lignin.

Pevnost směsí na bázi portlandského cementu se dále zlepšuje tak, že přidávané, ve vodě rozpustné lignosulfonany nebo jiné příměsi na bázi ligninu se zreagují s oxidačním činidlem, které má oxidační potenciál vyšší než -1,3. Takovými oxidačními činidly jsou například peroxid vodíku, ozon, kysličník olovičitý, kyselina chromová, chlor, chlorany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, dále chromany, manganistany perboritany a persíraný alkalických kovů, elektrolytická oxidace a jejich vzájemná kombinace (Kirg. E.G., Adolphson C.: US Pat. 3,126,291/1964).

V praxi se však došlo k poznatku, že všechny uvedené směsi pojiv, které mají za základ portlandský cement, nejsou optimálním řešením, protože mají vyšší viskozitu, nižší počáteční pevnosti a nižší dlouhodobé pevnosti, než je pro četné účely žádoucí.

Uvedené nevýhody jsou odstraněny vynálezem směsi pro stavební účely se zvýšenou pevností v ohybu, s nižší viskozitou a vyšší počáteční a vyšší dlouhodobou pevností, prosté sádrovce. Směs podle vynálezu obsahuje mletý cementářský slínek o měrném povrchu v rozmezí 150 až 1 000 m²/kg, kde 5 až 95 % hmot. částic je menších než 5 mikrometrů, s přísadou 0,1 až 10 % hmotn. ve vodě rozpustného nebo suspendovatelného hydroxidu, křemičitanu, kyselého uhličitánu nebo uhličitánu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, popřípadě obsahující obecně známé přísady pro přípravu kaší, malt a betonů, jako jsou písek, hrubé hutné a pórovité kamínko, těžké plnivo, mikroplnivo, například obsahující kysličník křemičitý, dále vláknité plnivo vzdorné alkáliím, odpěňovače.

Podstatou vynálezu je složení směsi, která jako přísadu na bázi ligninu obsahuje 0,1 až 5 % hmot., s výhodou 0,5 % hmot. ve vodě rozpustné sole kyseliny lignosulfonové nebo sulfonovaného ligninu okysličené oxidačním činidlem s výhodou o oxidačním potenciálu vyšším než -1,3 a popřípadě obsahuje kationt hliníku, chromu, mědi, železa nebo jejich směsí. Hliník, chrom, měď a železo mohou být ve směsi přítomny buď jednotlivě, nebo v kombinaci ve formě rozpustné sole, nebo směsí takových solí. Oxidačním činidlem může být peroxid vodíku, ozon, kysličník olovičitý, kyselina chromová, chlor, chlornany alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, dále chromany, manganistany, perboritany a persíraný alkalických kovů, elektrolytická oxidace, vzdušný kyslík při teplotě vzduchu v rozmezí 10 až 200 °C a jejich kombinace.

Směsi podle tohoto vynálezu prosté sádrovce nebyly až dosud používány ani známy, ani jejich příprava nebyla odborníky předpokládána.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z dále uvedených příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Pro přípravu plastifikátoru se použije 650 g zahuštěného 50%ního sulfitového výluhu z papíren ve Větrní, který se zneutralizuje hydroxidem sodným na pH 7,7 a zneutralizovaný výluh se zahřívá na teplotu nad 80 °C po dobu 12 až 24 hodin. K výluhu se přidá 42 g síranu železitého a 11 g kyseliny sírové, počítáno na sulfitový výluh. Směs se zředí na sušinu 35 %, zahřeje na 50 °C a přidá se k ní dvojjodan draselný. Směs se pak zahřívá po 1,5 hod na 35 °C, odstředí se a vysuší; získaná látka se označí A. Obdobně se připraví produkt označený B, který se od látky A liší tím, že neobsahuje síran železitý,

Příklad 2

Z jemně umletého cementářského slínku z cementárny lokality Hranice, o měrném povrchu $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ o obsahu částic menších než 5 mikronů 7,2 % hmot., se připraví kaše o $w = 0,30$, která obsahuje 0,5 % hmot. produktu B a 1,2 % hmot. uhličitanu sodného. Kaše má po dobu 80 minut konstantní viskozitu 0,62 Pa.s, mezi 80 a 90 minutou se viskozita zvýší na hodnotu 0,93 Pa.s, načež po 100 minutách kaše ztuhne.

Ze stejného slínku se připraví kaše se stejnými přísadami, ale navíc s přidavkem 5 % hmot. sádrovce. Uvedená změna chemického složení kaše má za následek následující časový průběh viskozity: po 3 minutách 0,7 Pa.s, po 10 minutách 0,93 Pa.s, po 15 minutách 1,2 Pa.s a po 20 minutách není na rotačním viskozimetru měřitelná, protože volně tekoucí kaše ztuhne na pastu.

Příklad 3

Ze slínku popsaného v příkladě 2 se připraví kaše o $w = 0,30$, která obsahuje 1 % hmot. produktu A a 1 % hmot. kyselého uhličitanu sodného. Kaše počne tuhnout po 4 hodinách a dosáhne viskozity 0,65 Pa.s.

Příklad 4

Z jemně umletého slínku z lokality cementárny Štramberk, o měrném povrchu $540 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahu částic menších než 5 mikronů 18,7 % hmot., se připraví volně tekoucí kaše o $w = 0,25$, která obsahuje 0,5 % hmot. produktu B a 1 % hmot. uhličitanu sodného. Kaše počne tuhnout po 180 minutách, za 1 den dosáhne pevnosti v tlaku 35 MPa a po 28 dnech 102 MPa.

Příklad 5

Z cementářského slínku jemně umletého s přísadou 0,2 % hmot. lignosulfonanu sodného na měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahu částic menších než 5 mikronů 24 % hmot. se připraví malta o složení: cement: písek v poměru 1:3, o $w = 0,32$, dobře zpracovatelná. Po 28 dnech malta dosáhne pevnost v tlaku 90 MPa. Obsahuje 1,3 % hmot. produktu B a 1,3 % hmot. uhličitanu draselného.

Příklad 6

Ze stejného slínku jako v příkladu 5 se připraví kaše o $w = 0,25$ obsahující 1 % hmot. produktu A a 1 % hmot. uhličitanu sodného, a dále kaše, která namísto produktu A obsahuje lignosulfonan sodný. Po zatuhnutí obou druhů kaší se sleduje vývoj počátečních pevností. Po 1 hodině je počáteční pevnost u obou druhů kaší v podstatě stejná, to jest 4 MPa. U kaše obsahující produkt A se další rychlý vzestup pevnosti zaznamená po 6 hodinách, kdežto u druhé kaše, obsahující pouze lignosulfonan sodný, se vzestup pevnosti zjistí až po 12 až 16 hodinách.

Příklad 7

Ze slínku z lokality Ladce, umletého na měrný povrch $920 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahu částic menších než 5 mikronů 34,5 % hmot., v přítomnosti 0,2 % hmot. diethylkarbonátu, se připraví volně tekoucí kaše o $w = 0,25$ s nízkou viskozitou, obsahující 1 % hmot. uhličitanu sodného a 1 % hmot. produktu B. Kaše počne tuhnout po 90 minutách, po 24 hodinách dosáhne pevnost v tlaku 95,9 MPa a po 3 dnech pevnost v tlaku 109 MPa.

Příklad 8

Z jemně mletého slínku, o měrném povrchu $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahu částic menších než 5 mikronů 5 % hmot., lokality cementárny Hranice, se připraví volně tekoucí kaše o $w = 0,27$, která

obsahuje 1,2 % hmot. uhličitanu sodného a 0,5 % hmot. produktu A. Kaše počne tuhnout po 130 minutách a za 24 hodin dosáhne pevnost 12 MPa, po 7 dnech 71 MPa a po 28 dnech 100 MPa. Ze stejného slínku se dále připraví volně tekoucí kaše, kde namísto produktu A se použije zahuštěný sulfitový výluh z papírny Větrní o stejné koncentraci a která navíc obsahuje 1,2 % hmot. uhličitanu sodného. Rozdíl mezi oběma druhy kaší spočívá v tom, že při použití sulfitového výluhu pevnost látky je ještě po 7 dnech 7 MPa.

Příklad 9

Slínek z lokality cementárny Hranice se umele s přísadou 0,3 % hmot. lignosulfonanu sodného na měrný povrch $530 \text{ m}^2/\text{kg}$ a obsahu částic menších než 5 mikronů 24 % hmot. Mimoto se s přísadou 0,5 % hmot. lignosulfonanu sodného umele křemenný písek na měrný povrch $500 \text{ m}^2/\text{kg}$. Na to se 80 dílů mletého slínku smísí s 20 díly mletého písku a 1 díl takto získané směsi se smísí s 3 díly normového písku plynulé granulometrie. Po přidání 1 % hmot. uhličitanu sodného a 1,2 % hmot. produktu B (počítáno na celkovou hmotnost směsi mletého slínku a písku) připraví se zpracovatelná malta o $w = 0,33$, která po 24 hodinách má pevnost v tlaku 20 MPa a po 21 dnech pevnost 78 MPa.

Příklad 10

Pro přípravu kaše se použije jemně mletý slínek z lokality cementárny Hranice, který se bez přísad umele na měrný povrch $400 \text{ m}^2/\text{kg}$. Z tohoto slínku se připraví kaše, u nichž se sleduje počátek tuhnutí a viskozita. K tomu účelu je k dispozici:

- kaše s přísadou 0,5 % hmot. produktu B a 1,2 % hmot. uhličitanu sodného o $w = 0,30$, která má po dobu 80 minut konstantní viskozitu 0,62 Pa.s, dále v rozmezí 80 až 90 minut má viskozitu zvýšenou na 0,93 Pa.s. Počne tuhnout po 100 minutách.
- kaše s přísadou 0,5 % hmot. produktu B o $w = 0,30$, která má po 5 minutách viskozitu 0,90 Pa.s, po 10 minutách 1,05 Pa.s. a po 20 minutách 1,2 Pa.s. Počne tuhnout po 30 minutách.
- kaše s přísadou 0,5 % hmot. produktu B a s 1,2 % hmot. uhličitanu sodného a 5 % hmot. sádrovce, která má po 3 minutách viskozitu 0,7 Pa.s., po 10 minutách 0,93 Pa.s, po 15 minutách 1,2 Pa.s., a po 20 minutách volně tekoucí kaše se změní na velmi pomalu tuhnoucí, neměřitelnou pastovitou hmotu.

Příklad 11

Pro přípravu kaší se použije slínek z lokality cementárny Hranice, který se v přítomnosti 0,2 % hmot. diethylkarbonátu, počítáno na celkové množství slínku, umele na měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$. Získá se tak:

- s přísadou 1 % hmot. kyselého uhličitanu sodného a 1,5 % hmot. produktu B kaše o $w = 0,25$, která volně teče;
- s přísadou 5 % hmot. sádrovce a 1,5 % hmot. produktu B kaše o $w = 0,25$, která nabyde vzhledu tuhé pasty.

Příklad 12

Dále se z lignosulfonanu sodného z celulezky Ružomberok, obsahujícího méně než 0,2 % hmot. redukujících cukrů, připraví plastifikátor s regulačními účinky a to tak, že se práškový ligninsulfonan sodný zahřívá po dobu 30 minut na vzduchu při teplotě 150°C . Připravený plastifikátor s regulačními účinky se použije pro přípravu kaší z jemně mletého slínku.

z lokality cementárny Prachovice, umletého na měrný povrch $450 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Z uvedených látek se připraví:

- kaše o $w = 0,25$ s přísadou 1 % hmot. uhličitanu sodného a 1,8 % hmot. oxidovaného lignosulfonanu sodného. Kaše je volně tekutá a počne tuhnout po 95 minutách.
- kaše o $w = 0,25$ s přísadou 1 % hmot. uhličitanu sodného a 1,8 % hmot. lignosulfonanu sodného. Kaše je volně tekutá a počne tuhnout po 10 minutách.

Příklad 13

Pro přípravu cementářské kaše $w = 0,25$ se použije umletý slínek, připravený podle příkladu 11. Za přísady 1,5 % hmot. produktu B a 0,3 % NaOH má kaše po dobu 15 minut vzhled volně tekuté suspenze. Po 15 až 20 minutách zatuhne. Při přidání 1 % křemičitanu sodného a 1 % produktu B má kaše vzhled volně tekuté suspenze po dobu 25 minut.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Směs pro stavební účely prostá sádrovce, obsahující mletý cementářský slínek o měrném povrchu v rozmezí 150 až $1\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$, kde 5 až 95 % hmot. částic je menších než 5 mikrometrů, s přísadou 0,1 až 10 % hmot. ve vodě rozpustného nebo suspendovatelného hydroxidu, křemičitanu, kyselého uhličitanu nebo uhličitanu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a popřípadě obsahující obecně známé přísady pro přípravu kaší, malt a betonů, jako jsou písek, hrubé hutné a pórovité kamenivo, těžké plnivo, mikroplnivo, například obsahující kysličník křemičitý, dále vláknité plnivo vzdorné alkáliím, odpěňovače, vyznačená tím, že obsahuje látky na bázi ligninu v množství 0,1 až 5 % hmot. s výhodou 0,5 % hmot. jako jsou ve vodě rozpustné sole kyseliny lignosulfonové nebo sulfonovaného ligninu okysličené oxidačním činidlem a oxidačním potenciálem vyšším než 1,3 a popřípadě obsahuje kationt hliníku, chromu, mědi, železa nebo jejich směsi.
2. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že hliník, chrom, měď a/nebo železo jsou obsaženy ve formě rozpustné sole nebo směsi takových solí.