



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 351

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 12 81
(21) (PV 9911-81)

(51) Int. Cl.⁴

C 04 B 7/00,

C 04 B 7/02

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 01 06 88

(75)

Autor vynálezu

JINDRA LADISLAV ing., LODĚNICE; GREGOR ALEXEJ RNDr., PRAHA;
FRONĚK ROMAN ing., BEROUN

(54)

Rychlovazné pojivo

Řešení se týká rychlovazného pojiva a způsobu jeho výroby. Podstata rychlovazného pojiva spočívá v tom, že obsahuje pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ a ztekucující přísadu s výrazným steric-kým účinkem, která snižuje povrchové napětí vody maximálně o 15 %, v množství o hmotnostní koncentraci 0,01 až 10 % na sušinu, s výhodou o hmotnostní koncentraci 0,2 až 2,5 %. Pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ se získá z odprašků z mlýnů pro mletí běžných, případně disperzních cementů se ztekucující přísadou. Jako ztekucující přísadu lze použít sulfonované polykondenzáty fenolu, melaminu, naftalenu nebo močoviny s formaldehydem.

Rychlovazné pojivo lze použít pro práce s malou spotřebou materiálů, s požadovanou vysokou počáteční pevností, pro injektaže a vysoce namáhané konstrukce.

Vynález se týká rychlovazného pojiva, jehož součástí jsou velmi jemná hydraulická a vzdušná pojiva.

Teoreticky je myšlenka použití velmi jemných pojiv s vysokým měrným povrchem a s velkým obsahem nejjemnějších částic známá a lákavá, neboť slibuje dokonalejší využití vazebních schopností pojiva. Například při normální jemnosti mletí cementů na měrné povrchy okolo $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ zůstává i za příznivých podmínek po velmi dlouhých dobách ve ztvrdlých směsích zhruba 50 % hmotnosti cementu nezhydratováno. Příprava velmi jemných cementů i jejich zpracování v hydratujících směsích s příznivými užitnými vlastnostmi však s sebou přináší značné obtíže.

Mletí cementu na vysoké měrné povrchy tradičními způsoby se jeví jako neekonomické a při dosažení jisté jemnosti - tak zvané meze mletí - jako nemožné. Pokroku lze dosáhnout použitím vhodných tenzidů jako intenzifikační mlecí přísady, například dietylkarbonátu nebo látek na bázi lignosulfonanu sodného. Jak se však ukazuje, je tento přístup efektivní pouze v laboratorním měřítku nebo při mletí v šaržových mlýnech s diskontinuálním provozem, jejichž produktivita je malá. Při mletí v běžných trubnatých mlýnech je intenzifikační přísada, pokud jde o jemnost mletí, neúčinná, neboť způsobí pouze zrychlení průtoku meliva mlýnem, a tím i snížení spotřeby energie, ale měrný povrch zůstane prakticky nezměněn. Při mletí v oběhových mlýnicích s třídícím sice zvýšení jemnosti mletí s použitím intenzifikačních přísad možné je, ale za cenu téměř řádového snížení výkonnosti, aby se dosáhlo podstatně vyšších měrných povrchů. Zajištění produkce velmi jemného cementu oběma uvedenými průmyslovými způsoby by si vyžádalo neúměrně vysokých nákladů, zvláště investičních. Jako schůdné se jeví pouze cesta spokojit se s masovou výrobou cementů o běžné nebo

nepříliš zvýšené jemnosti a získávat velmi jemné cementy jen v relativně malých množstvích z této hromadné výroby tříděním zvláštěními třídiči nebo využíváním úletů z mlýnů slínku nebo i z pecí. Dlužno však upozornit, že zatím bylo navrženo použití úletů z cementu mletého bez přísady sádrovce a s výhodou za použití tenzidů, například na bázi lignosulfonanu sodného.

Pro dosažení příznivých užitných vlastností ztvrdlých hydrataujících směsí z velmi jemných cementů, zejména vysokých pevností a jejich rychlého nárůstu, přijatelného smrštění, vysoké nepropustnosti a dalších, je třeba tyto směsi zpracovávat s co nejmenším obsahem vody účinnými prostředky. Takové směsi jsou však velmi obtížně ztekutitelné a vyžadují velmi účinných prostředků pro zpracování, například aktivačního míchání. Určité řešení je možné při použití tenzidů jako mlecí a podle potřeby i plastifikační přísady; nevýhodou je snížení povrchového napětí vody, což způsobuje provzdušnění směsi, zejména u směsi z velmi jemného cementu. Toto provzdušnění jednak znesnadňuje ztekucení směsi na počátku míchání, jednak má nepříznivý vliv na pevnost a další užité vlastnosti ztvrdlé směsi. Odpomoc je možná alespoň částečně užitím vakuového míchání, které je však náročné a nákladné. Jiné řešení spočívá v plastifikaci směsi nadměrnými dávkami tenzidů, jež mohou být přítomny v jemném cementu již z fáze mletí, a/nebo které jsou přidávány ve fázi zpracování. Takový přístup sice ke ztekucení směsi vakuového míchání nepotřebuje, nicméně nepříznivý účinek provzdušnění zůstává. Užijeme-li jako tenzidu ve velkých dávkách létek na bázi lignosulfonanu sodného, je pak nevyhnutelné vyloučit z cementu přísadu sádrovce, který by lignosulfonany srážel. V tomto případě funguje lignosulfonan spolu s další nutnou přísadou u normálního, respektive kyselého uhličitanu alkalických kovů či alkalických zemin jako regulátor tuhnutí a tvrdnutí. Účinek tohoto regulačního systému je však nespolehlivý, neboť obě tyto přísady mohou v závislosti na koncentraci a dalších podmínkách tuhnutí jak zrychlovat, tak i zpomalovat, a může tedy dojít k inverzi účinku, které ani dalšími přísadami nelze bezpečně zabránit. Příznivý fyzikálně-chemický účinek lignosulfonů, spočívající v možnosti snížit množství záměsové vody, je tedy znehodnocen při jejich předávkování nejistými účinky chemickými,

které mohou způsobit zejména předčasné ztuhnutí směsi před jejím zpracováním do formy nebo dokonce v míchačce či dopravníku.

Pokroku lze dosáhnout využitím tak zvaných superplastifikátorů, které zatím byly užívány jen za účelem zvýšení zpracovatelnosti běžných směsí z cementu obvyklé jemnosti, to je okolo $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ nebo i méně. Pro zvýšení pevnosti snížením obsahu vody ve směsi, což tyto superplastifikátory umožňují, se jevílo jejich použití zatím většinou jako neekonomické. Jejich použití při přípravě hydratujících směsí z velmi jemných cementů není zatím známo.

Uvedené nedostatky odstraňuje rychlovazné pojivo, zejména vzdušná nebo hydraulická maltovina, podle vynálezu, který spočívá v tom, že obsahuje pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ a ztekucující přísadu na bázi sulfonovaného polykondenzátu fenolu nebo jeho derivátů, sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu melaminu nebo jeho derivátů, sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu naftalenu, nebo sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu močoviny nebo jejich derivátů, s formaldehydem nebo polycyklického sulfonanu, která má výrazný sterický účinek a snižuje povrchové napětí vody maximálně o 15 %, v množství o hmotnostní koncentraci 0,01 až 10 % na sušinu, s výhodou o hmotnostní koncentraci 0,2 až 2,5 %.

Jako pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ je výhodné použít odprašky z mlýnů pro mletí běžných cementů nebo pro mletí disperzních cementů se ztekucující přísadou. Lze použít též cement získaný mletím s přísadou jiných látek, například vápence, křemene, strusky, bentonitu, popřípadě jejich směsí, přičemž poměr plniva a pojiva se pohybuje v objemových mezích 1:1 až 10:1 a poměr středních velikostí zrn plniva a rychlovazného pojiva je menší než 1:2,5 a současně variační součinitel rozdělení četností velikostí zrn plniva je menší než 50 %.

Výhodou ztekucujících přísad podle vynálezu je skutečnost, že nesnižuje nebo jen nepatrně snižuje povrchové napětí vody, protože obsahuje jen slabé tenzidy, a že neovlivňuje zásadním způsobem chemické reakce, probíhající v tuhoucích a tvrdnoucích

schnoucích a/nebo hydratujících směsích. Proto je možno tyto ztekucující přísady přidávat v relativně velkých dávkách ve srovnání s obyčejnými plastifikátory, například lignosulfonanovými, a to bez nežádoucích účinků na průběh chemických reakcí. To umožňuje podstatně snížit vodní součinitel při zachování požadované zpracovatelnosti.

Hlavní výhodou užití vhodných ztekucujících přísad pro směsi z velmi jemných cementů, připravené s co nejmenším obsahem vody, je spolehlivost regulace hydratačních procesů, zejména tuhnutí a dosažení rychlého nárůstu pevností a dalších užitných vlastností. Směsi je možno předně připravovat z cementů obsahujících sádrovec, který se zatím osvědčil jako nejspolehlivější regulační přísada. Je-li při velmi jemném cementu tuhnutí velmi rychlé, lze přísadu sádrovce zvýšit. Je-li zapotřebí naopak rychlejší tuhnutí a tvrdnutí směsi, lze užít velmi jemného cementu se sníženým obsahem sádrovce. Jelikož připadá v úvahu prakticky jen užití frakce jemného cementu z výroby běžného cementu, bude v tomto posledním případě základní produkt této výroby na sádrovec chudší. To však u méně jemných cementů obvykle příliš nevádí, neboť jejich tuhnutí probíhá zvolna, eventuálně je možnost počátek jejich tuhnutí prodloužit dodatečným přimícháním rozemletého sádrovce do cementu, nebo s výhodou vytvořením směsného cementu ze strusky s větším obsahem síranů.

Užití ztekucujících přísady vhodného druhu pro hydratující směsi z velmi jemných cementů je však výhodné i v případech, kdy tyto cementy neobsahují sádrovec vůbec a eventuálně je jejich hydratace regulována jinými způsoby. Ztekucující přísady totiž samy o sobě brzdí v počátečních fázích rozpouštění cementu tím, že ztěžují přístup vody k cementovým zrnům, a oddálí tak počátek tuhnutí směsi. Tento účinek je však časově omezený, takže v pozdějších fázích neomezují tvorbu cementového kamene, a tím ani růst pevnosti.

Jelikož řada ztekucujících přísad má i intenzifikační účinek při mletí slínku, spočívá další jejich výhoda v možnosti jejich současného využití jako mlecí přísady, přičemž později při zpracování hydratujících směsi se tato mlecí přísada znovu příznivě

uplatní jako superplastifikátor. Od intenzifikačního působení při mletí průmyslovými způsoby však nelze očekávat podstatné zvýšení povšechné jemnosti mletí, nýbrž pouze zrychlení postupu mletí, úspory energie a případně zvýšení výtěžnosti nejjemnějších částic nebo i zvětšení podílu získávaných jemných frakcí cementu.

Odstraněním nejjemnějších částic z vyráběného základního druhu cementu podle vynálezu se vyloučí nebo zmírní nebezpečí předčasného tuhnutí směsí z tohoto základního druhu cementu, které při použití intenzifikačních přísad pro mletí slínku existuje a pro běžné užití cementů je nežádoucí.

Mele-li se slínek se zvýšenou přísadou sádrovce, umele se tato přísada selektivně na vyšší měrný povrch než slínek, a proto se přednostně vytřídí do vyráběného velmi jemného cementu, který potřebuje zvýšené množství sádrovce pro regulaci svého tuhnutí při velké jemnosti.

Pro získání ještě jemnějších cementů s ještě vyššími počátečními a konečnými vaznostmi a dalšími výhodnými vlastnostmi pro speciální použití lze jemné frakce získané tříděním nebo ve formě úletů dále přemílat, a to buď za sucha a/nebo aktivovat, zpravidla v hydratující směsi intenzivních mícháním nebo vibrací. Při tomto přemílání je účinnost rozmělnění vysoká, protože hrubší zrna jsou odstraněna, a mlecí proces proto neruší.

Vytvoření směsného pojiva z velmi jemného cementu a ještě jemnějšího neaktivního plniva, především jílu, zvláště bentonitů, má velký význam pro injektážní práce, kde relativně hrubá zrna běžných cementů špatně pronikají do nejjemnějších dutin a kapilár, čímž omezují použitelnost jílocementových injektáží na relativně hrubozrnné materiály a na prostředí s relativně širokými trhlinami či dutinami.

Zvláště po stránce ekonomické se jeví použití velmi jemných pojiv se způsobem zpracování podle vynálezu efektivním tehdy, je-li velmi jemné pojivo získáváno jako vedlejší produkt z výroby běžných pojiv, a to ať již tříděním nebo ve formě úletů. V takovém

případě nemusí být cena tohoto velmi jemného pojiva podstatněji vyšší než cena běžného základního produktu, avšak jeho množství je relativně malé. Proto lze počítat s využitím směsí z velmi jemných pojiv, zpracovávaných způsobem podle vynálezu, především pro práce s malou spotřebou materiálů, jako jsou různé zálivky s požadovanou vysokou pevností - zvláště počáteční, dále lepení a tmelení včetně vysprávek, injektáže se zvýšenými požadavky na tekutost a penetrační schopnost směsi a jiné. Vyloučeny však nejsou ani aplikace menšího rozsahu pro prvky a konstrukce vysoce namáhané, například pro oblouky velikých rozpětí, pro sloupy velmi vysokých budov, pro předpjatý beton, pro těsnicí clony, pro konstrukce nebo ochranné vrstvy v chemicky agresivním prostředí a podobně, nebo v případech, kde se požaduje rychlý počáteční růst pevnosti, to je zejména při rekonstrukcích, eventuelně v omezené míře i při zimní betonáži a v prefabrikaci.

Rychlovazné pojivo a způsob jeho výroby je osvětlen na následujících příkladech.

Příklad 1

Možnost přípravy a některé výhodné vlastnosti rychlovazného pojiva podle vynálezu byly ověřeny orientační zkouškou, kdy odprašky, odebrané při výrobě portlandského cementu třídy 400 za mlýnicí cementu, vykazaly měrný povrch $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ dle Blainea, zbytek na síti $0,06 \text{ mm}$ 5 % a zbytky na hrubších sítích nulové. Z těchto odprašků byla s přísadou 0,3 % sulfonovaného polykondenzátu fenolu a formaldehydu hmotnostně na množství pojiva připravena podle ČSN 72 2117 při hmotnostním poměru míšení pojivo:písek = 1:3, avšak při sníženém vodním součiniteli $v:c = 0,32$, na normové míchačce bez potíží malta. Tato malta měla počátek tuhnutí po 50 minutách a její pevnost v tlaku po 3 dnech tvrdnutí dosáhla 62 MPa.

Příklad 2

Příznivé vlastnosti rychlovazného pojiva podle vynálezu byly prokázány normovými zkouškami podle ČSN 72 2114, 72 2115, 72 2116, 72 2117 a ON 72 2142. Při mletí portlandského cementu třídy 400 byly odebrány vzorky odprašků z filtrů cementových mlýnů, tyto vzorky byly zhomogenizovány s přísadkou sušené ztekucovací přísa-

dy v množství 0,4 % hmotnostních a podrobeny technologickým zkouškám podle uvedených norem /měrný povrch, hustota a tuhnutí, objemová stálost, pevnost, roztékavost/. Podrobnější údaje a výsledky těchto zkoušek jsou přehledně sestaveny níže:

Série	Filtry	Měrný povrch	Ztekucovací přísada:	
			sulfonovaný polykondenzát	
A	hadicové	552 m ² /kg	fenolu s formaldehydem	
B	"	600 m ² /kg	melaminu s formaldehydem	
C	elektro	625 m ² /kg	naftalénu s formaldehydem	
D	hadicové	600 m ² /kg	močoviny s formaldehydem	
Tuhnutí		objemová stálost		roztékavost
počátek		konec		
A	1,3 hod	7,5 hod	vyhovuje	210 mm
B	1,1 hod	8,8 hod	"	215 mm
C	1,3 hod	5,6 hod	"	215 mm
D	1,1 hod	7,5 hod	"	210 mm

Série	Pevnosti v ohybu MPa				Pevnosti v tlaku MPa			
Dny	1	3	7	28	1	3	7	28
A	4,8	8,3	9,1	11,2	18,5	40,5	49,5	60,8
B	7,6	8,7	9,5	10,1	37,9	41,5	44,5	53,5
C	6,5	7,8	8,8	9,5	35,5	39,9	42,2	53,8
D	7,4	8,2	9,3	10,6	39,5	42,5	45,7	54,8

Příklad 3

V další řadě zkoušek byly sledovány vlastnosti, které výrazně odlišují rychlovazné pojivo podle vynálezu od běžných cementů i od odprašků bez ztekucovací přísady. Bylo užito odprašků, získávaných při výrobě portlandského cementu třídy 400 z hadicových filtrů cementových mlýnů a pro srovnání uvedeného portlandského cementu. Z těchto pojiv byly odzkoušeny malty o hmotnostním poměru míšení pojivo:písek = 1:2 a o sníženém vodním součiniteli v:c = 0,4, ostatní podmínky byly v souladu s ČSN 72 2117 a ČN 72 2142. Jako ztekucovací přísady bylo užito sulfonovaného polykondenzátu melaminu s formaldehydem. Bližší údaje a výsledky jsou opět přehledně sestaveny níže:

Série	Pojivo	Měrný povrch	Ztekucovací přísada	Roztékavost	Objemová stálost
I	PC 400	380 m ² /kg	-	110 mm	vyhovuje
II	PC 400	380 m ² /kg	2 % hmot.	290 mm	vyhovuje
III	odprašky	610 m ² /kg	-	80 mm	vyhovuje
IV	odprašky	610 m ² /kg	2 % hmot.	160 mm	vyhovuje
V	odprašky	622 m ² /kg	2 % hmot.	170 mm	vyhovuje
VI	odprašky	750 m ² /kg	2 % hmot.	185 mm	vyhovuje

Série	Tuhnutí		Pevnosti v ohybu			Pevnosti v tlaku		
	počátek	konec	MPa			MPa		
			po 4 h	6 h	24 h	po 4 h	6 h	24 h
I	1 h 30 min	9 h	neměřitelné			4,1	neměřitelné	
II	5 h 30 min	9 h 30 min	"			3,0	"	
III	10 min	20 min	0,4	0,5	1,2	2,2	2,5	10,8
IV	30 min	1 h 5 min	3,1	4,9	6,9	13,9	22,9	44,1
V	35 min	1 h	2,4	3,7	8,9	9,4	14,3	48,1
VI	25 min	50 min	4,7	5,9	9,5	20,4	23,2	51,5

Z tabulky výsledků vyplývá výrazný synergický účinek při současném užití pojiva s extrémně vysokým měrným povrchem a ztekucovací přísady. Počáteční pevnosti malt z rychlovazného pojiva podle vynálezu jsou mimořádně vysoké a takových pevností nelze u běžných silikátových cementů o měrném povrchu pod 500 m²/kg dosáhnout. Naproti tomu odprašky samotné bez ztekucující přísady dávají při sníženém vodním součiniteli maltu jen obtížně zpracovatelnou, s příliš rychlým tuhnutím a s nedostatečnými pevnostmi. Rovněž u běžného portlandského cementu se ztekucující přísada v daném množství projevuje již nepříznivě, a to ve snížených pevnostech a ve sklonu malty k rozměšování.

Příklad 4

Nakonec byla prokázána i vhodnost rychlovazného pojiva podle vynálezu pro výrobu betonu o tak vysokých počátečních pevnostech, jakých při užití běžných portlandských cementů o měrném povrchu pod 500 m²/kg bez urychlování tvrdnutí nelze dosáhnout. Z odprašků jako v příkladu 4, ale o měrném povrchu 675 m²/kg a chemickém složení 51,5 % CaO, 20,0 % SiO₂, 11,3 % Al₂O₃, 3,4 % SO₃, 13,7 % R₂O₃ byly se ztekucovací přísadou sulfonovaného polykondenzátu

melaminu s formaldehydem namíchaný v laboratorní míchačce s nuceným pohybem směsi dvě záměsi /a, b/ betonu o těchto složeních:

odprašky	100 hmot. d.
ztekucovací přísada /množství sušiny/	2 hmot. d.
říční písek částice 0 až 4 mm	150 hmot. d.
křemenná drť částice 4 až 8 mm	200 hmot. d.
voda /včetně vlhkosti písku a vody ve ztekucovací přísadě/	a/ 33 hmot. d. b/ 35 hmot. d.

Ze směsí byly vibrací po dobu 2 minut na vibračním stole zhotoveny do ocelových forem krychle o hraně 100 mm a ponechány pak při teplotě 20 °C pod vlhkými pytli. Výsledky zkoušek jsou sestaveny níže v tabulce:

Záměs	v:c	Konzistence	Tuhnutí		Objemová hmotnost	Pevnost v tlaku	
			počátek	konec		po 4 h	24 h
a	0,33	velmi silně vazká	20 min	45 min	2386 kg/m ³	12,2	47,2 MPa
b	0,35	silně vazká	25 min	50 min	2376 kg/m ³	10,0	44,5 MPa

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

244 351

1. Rychlovazné pojivo, zejména vzdušná nebo hydraulická maltovina, vyznačující se tím, že obsahuje pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ a ztekucující přísadu na bazi sulfonovaného polykondenzátu fenolu nebo jeho derivátů, sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu melaminu nebo jeho derivátů, sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu ~~naftalu~~^{alenu} nebo sulfonovaného nebo sulfurovaného polykondenzátu močoviny nebo jejich derivátů s formaldehydem nebo polycyklického sulfonanu, která má výrazný stérický účinek a snižuje povrchové napětí vody maximálně o 15 %, v množství o hmotnostní koncentraci 0,01 až 10 % na sušinu, s výhodou o hmotnostní koncentraci 0,2 až 2,5 %.
2. Rychlovazné pojivo podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ se použije odprašku z mlýnů pro mletí běžných cementů.
3. Rychlovazné pojivo podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ se použije odprašku z mlýnů pro mletí disperzních cementů se ztekucující přísadou, která má výrazný stérický účinek a snižuje povrchové napětí vody maximálně o 15 %.
4. Rychlovazné pojivo podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že jako pojivo s měrným povrchem nad $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ se použije cement získaný mletím s přísadou jiných látek, například vápence, křemene, strusky, bentonitu, popřípadě jejich směsi.