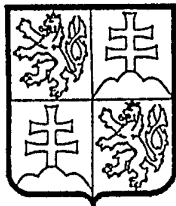


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 229

(21) Číslo přihlášky : 2826-89.F

(22) Přihlášeno : 11 05 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 04 B 7/02

C 04 B 7/153

(40) Zveřejněno : 13 12 90

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : ÚSTAV CHEMIE SKELNÝCH A KERAMICKÝCH
MATERIÁLŮ ČSAV, PRAHA

(72) Původce vynálezu : ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. DrSc., PRAHA, ĎUROVEC PIUS
ing., PRACHOVICE, ČERNOVSKÝ BOHUMIL ing.,
HERMANŮV MĚSTEC, VŠETEČKA TOMÁŠ ing., PRAHA,
HRAZDIRA JAROSLAV ing., BRANDÝSEK, KADLEC
ZDENĚK ing., ŽDÁREC U SEČE

(54) Název vynálezu : Směsný bezsádrovcový portlandský cement

(57) Anotace :

Je vyřešen směsný bezsádrovcový portlandský cement, jehož použití umožňuje dosažení vysokých počátečních a dlouhodobých pevností. Cement obsahuje 60 až 96,7 % hmot. slínku portlandského cementu prstého sádrovce o měrném povrchu 350 až 550 m²/kg, 3 až 40 % hmot. umleté latentně hydraulické látky, jako je granulovaná vysokopecní struska, popílek aj., 0,01 až 0,1 % hmot. kapalně mlecí přísady, s výhodou synteticky povrchově aktivní látku se smáčivými účinky a dále obsahující 0,1 až 20 % hmot. jemného amorfního SiO₂ a/nebo 0,1 až 3 % hmot. sulfonovaného polyelektrolytu, jako je sulfonovaný polyfenolát nebo lignin-sulfonan a 0,5 až 6 % hmot. alkalického uhličitanu, hydrogenuhličitanu nebo hydroxidu.

Vynález se týká směsného bezsádrovcového portlandského cementu na bázi cementářského slínku smíšeného s latentně hydraulickými přísadami.

Je známo řešení, kdy při výrobě cementu je nahrazena část slínku v cementu latentně hydraulickými látkami. Těmito látkami je především granulovaná vysokopecní struska, pucolány a stále častěji i popílek. V současné době se produkuje ve světovém měřítku značný podíl směsných cementů, kdy je zpracováno více než 90 miliónů tun látek s latentně hydraulickými přísadami na více než 280 miliónů tun směsných cementů a použití strusek a popílků vede k produkci více než 500 milionů tun cementů (R. Bucchi: Outlines on additions and composite cements of view of industry, Proc. 8. Inter. Congress of Cement, Rio de Janiero 1986, Vol. I, str. 185 - 195). Dále je známo řešení, umožňující lepší využití hydraulických vlastností umletých strusek a sice cestou struskoalkalických cementů a betonů. Značná pozornost byla věnována této problematice v pracích V. D. Gluchovského (kniha: Ščoločnonyje i ščoločnozemelnyje gidravličeskije vjažuščije i betony, Kyjev 1979, 1982). V těchto pracích se navrhuje používání alkalických sloučenin, a to křemičitanu a hydroxidu v koncentracích značně vyšších než bylo užíváno dosud - 5 až 10 % hmot. umleté strusky. V patentu SSSR 1 046 222 je uvedeno složení pojiva, které obsahuje více než 60 % hmot. strusky umleté nejméně na měrný povrch $300 \text{ m}^2/\text{kg}$, 7,5 až 9 % hmot. 20 % roztoku KOH a 22 až 27 % hmot. roztoku sodného silikátu. Z čs. autorského osvědčení č. 244 163 je známo pojivo na bázi hydraulicky aktivních látek prosté sádrovce, které obsahuje 0 až 40 % umletého cementářského slínku s měrným povrchem 250 až $700 \text{ m}^2/\text{kg}$, 100 až 40 % hmot. umleté latentně hydraulické látky jako je například struska, popílek, pucolány s měrným povrchem 300 až $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, 0 až 20 % vysoce jemného SiO_2 a obsahující popřípadě mlecí přísady, jako je ligninsulfonan a dále obsahující záměsovou vodu, synergicky působící směs látek sestávající z 0,2 až 3 % hmot. sulfonovaného nebo sulfometylovaného kondenzátu jedno nebo více-mocných fenolů s formaldehydem, který je popřípadě dotován kationty železitými, hlinitými nebo chromitými a 0,5 až 10 % hmot. soli alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, kde hmotnostní procenta látek jsou vztažena na celkovou hmotnost práškového pojiva. Dále je z literatury známé řešení (K. Sato, E. Konishi, K. Fukaya: Properties of very fine blast furnace slag prepared by classification, Proc. 8. Inter. Congress of Cement, Rio de Janiero 1986, vol. 4, str. 239), kde je k portlandskému cementu přidávána struska umletá na měrný povrch výše než $500 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Nevýhodou směsných cementů je pomalý nárůst počátečních pevností. Urychlení procesu hydratace se provádí několika známými způsoby, a to především přidávkou urychlujících látek, například sádrovce, hydroxidem vápenatým, alkalickými solemi. Urychlení procesu hydratace je možné také umletím strusky na vyšší měrný povrch. Na rozdíl od cementářského slínku se umletí strusky nad měrný povrch $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ prakticky neprojevuje.

Uvedenou nevýhodu odstraňuje směsný bezsádrovcový portlandský cement podle vynálezu. Podstata cementu spočívá v tom, že obsahuje 60 až 96,7 % hmot. slínku portlandského cementu prostého sádrovce o měrném povrchu 350 až $550 \text{ m}^2/\text{kg}$, 3 až 40 % hmot. umleté latentně hydraulické látky, jako je granulovaná vysokopecní struska, popílek aj., 0,01 až 0,1 % hmot. kapalně mlecí přísady, s výhodou synteticky povrchově aktivní látku se smáčivými účinky a dále obsahující 0,1 až 20 % hmot. jemného amorfního SiO_2 a/nebo 0,1 až 3 % hmot. sulfonovaného polyelektrolytu, jako je sulfonovaný polyfenolát nebo ligninsulfonan a 0,5 až 6 % hmot. alkalického uhličitanu, hydrogenuhlíčitanu nebo hydroxidu.

Systematické experimentální práce ukázaly možnost získání pojiva na bázi směsného cementu podle vynálezu, který dosahuje vysokých počátečních i dlouhodobých pevností. S výhodou je přitom použito kapalně mlecí přísady, zejména se smáčivými účinky, při mletí směsného cementu, respektive jeho jednotlivých složek. Vysokých počátečních pevností bylo dosaženo vyloučením sádrovce, který byl nahrazen synergicky působící směsí sulfonovaného polyelektrolytu, například sulfonovaného polyfenolátu nebo ligninsulfonanu a alkalické soli, zejména uhličitanu. Latentně hydraulická látka byla přitom mleta na měrný povrch,

který je vyšší, než u běžných směsných cementů, a sice na měrný povrch v rozmezí 350 až 550 m²/kg.

Vynález je konkretizován na příkladech, tyto jej však nijak neomezuji. Všechna procenta uváděná v příkladech a tabulkách jsou hmotnostní a jsou vztažena na hmotnost slínku.

Příklad 1

Ze slínku cementárny Prachovice a granulované vysokopecní strusky Třinec byly připravovány umletím v kulovém mlýnu směsné bezsádrovcové cementy za přísady 0,05 % cementu kapalně mlecí přísady. Touto přísadou byl komerční přípravek ABESON TEA (alkylarylbenzen-sulfonát sodný). Směsné cementy byly připravovány umletím na měrný povrch v rozmezí 420 až 470 m²/kg v různém poměru cementu ke strusce. Z jednotlivých směsí byly připravovány malty s vodním součinitelem $w = 0,31$ a poměru cementu ku písku plynulé granulometrie 1 : 3. Dosažené vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Jako přísady byly použity: soda a Kortan FN (polyfenolát sodnoželezitý s přidavkem trietanolaminu) rozpuštěné v záměsové vodě.

Příklad 2

Ze slínku cementárny Prachovice a vysokopecní granulované strusky byl připraven směsný cement s měrným povrchem 530 m²/kg. Složení cementu bylo: 80 % slínku a 20 % strusky. Jako mlecí přísada byl použit 0,05 % přípravku ABRSON TEA. Z tohoto cementu byly připravovány kaše $w = 0,24$ volně tekuté konsistence. Jako přísady byly použity: soda a Kortan FN. Vlastnosti kaší jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1

obsah strusky v cementu	obsah přísad	objemová hmotnost (kg/m ³)	počátek tuhnutí (min)	pevnost v tlaku (MPa)	
				po 24 hod.	po 3 dnech
5 %	0,7 % Kortan + 1,9 % soda	2 382	105	46,8	53,6
10 %	0,7 % Kortan + 2 % soda	2 402	65	42,6	51,2
15 %	0,7 % Kortan + 2,1 % soda	2 382	65	41,1	49,2
20 %	0,7 % Kortan + 2,2 % soda	2 343	55	39,0	48,0
30 %	0,7 % Kortan + 2,4 % soda	2 324	40	30,0	40,0
0 %	0,6 % Kortan + 1,6 % soda	2 324	45	42,0	45,1
Kontrolní pokus podle a.o. 244 163					
80 %	0,6 % Kortan + 4 % soda	2 300	120	3,2	15,1

Tabulka 2

Přísady (%)				Pevnosti (MPa)				
soda	Kortan FN	2h	3h	5h	6h	24h	7 dní	28 dní
1	0,4	4,4	6,3	9,4	-	65,5	75,0	98,0
1	0,5	3,5	4,8	7,0	16,5	58,5	72,0	90,6
1	0,6	2,5	3,5	5,6	7,1	60,0	83,5	102,4
1,2	0,4	4,0	5,3	7,5	-	58,0	76,0	97,6
1,2	0,5	3,6	5,3	7,5	-	59,0	74,0	-
1,2	0,6	3,3	3,9	5,8	-	59,5	80,5	-
1,4	0,4	4,3	6,5	11,3	-	66,0	87,5	-
1,4	0,5	3,5	6,3	8,6	-	54,0	71,5	-
1,4	0,6	2,3	3,6	6,3	-	61,5	-	-
1,6	0,4	4,5	7,5	12,0	-	60,5	-	-

Příklad 3

Slínek z cementárny Prachovice byl umlet s granulovanou vysokopecní struskou na směsný cement s měrným povrchem $460 \text{ m}^2/\text{kg}$. Obsah strusky v cementu byl 10 %. K cementu byly v homogenizátoru přidány další přísady a sice 0,2 % Kortanu FN a 0,5 % sody. Tento cement byl zpracován jako tmel plastické konsistence při $w = 0,22$. Tento tmel měl počátek tuhnutí po 3 minutách a dosáhl po 15 minutách od přípravy pevnosti v tlaku 1,6 MPa, po 1 hodině 2,5 MPa, po 2 hodinách 4 MPa, po 4 hodinách 8 MPa a po 5 hodinách 12 MPa. Po 24 hodinách hydratace dosáhl pevnosti 35 MPa.

Prakticky stejných vlastností dosáhl tmel, kdy slínek i strusky byly mlety odděleně na měrný povrch $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ a před dalším zpracováním smíšený.

Příklad 4

Slínek z cementárny Prachovice byl umlet s granulovanou vysokopecní struskou na směsný cement s měrným povrchem $440 \text{ m}^2/\text{kg}$ za přísady kapalně mlecí přísady. Z tohoto směsného cementu byla připravena kaše $w = 0,24$ volně tekuté konsistence a počátek tuhnutí 50 minut. Jako přísady byly použity: 0,4 % Kortan FN a 1 % sody. Kaše dosáhla po 2 hodinách od začátku tuhnutí pevnosti v tlaku 3,5 MPa a po 4,5 hodinách 10 MPa, po 24 hodinách pak 55 MPa a po 28 dnech 89 MPa.

Ze stejného cementu byla připravena malta $w = 0,31$ plastické až měkké konsistence z písku Halámky 0 až 6,3 mm. Jako přísady byly použity 0,8 % Kortan FN a 1,9 % sody. Počátek tuhnutí této malty byl po 50 minutách.

Příklad 5

Slínek z lokality Prachovice byl umlet s 2 % ligninsulfonanu sodného na měrný povrch $500 \text{ m}^2/\text{kg}$. Z tohoto cementu byly připraveny malty podle příkladu 1 za přídavku 1 % Na_2CO_3 , v záměsové vodě s vodním součinitelem $w = 0,31$. Tato malta se musela podstatně déle míchat než při postupu podle vynálezu a byla obtížně zhutnitelná, zatímco malty podle vynálezu byly plastické až samozhutňující. Malta podle čs. autorského osvědčení č. 209215 dosáhla po 24 hodinách pevnosti jen 18 MPa a po 3 dnech jen 25 MPa.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Směsný bezsádrovcový portlandský cement, vyznačující se tím, že obsahuje 60 až 96,7 % hmot. slinku portlandského cementu prostého sádrovce o měrném povrchu 350 až 550 m²/kg, 3 až 40 % hmot. umleté latentně hydraulické látky, jako je granulovaná vysokopecní struska, popílek aj., 0,01 až 0,1 % hmot. kapalně mlecí přísady s výhodou synteticky povrchově aktivní látku se smáčivými účinky a dále obsahující 0,1 až 20 % hmot. jemného amorfního SiO₂ a/nebo 0,1 až 3 % hmot. sulfonovaného polyelektrolytu, jako je sulfonovaný polyfenolát nebo ligninsulfonan a 0,5 až 6 % hmot. alkalického uhličitanu, hydrogenuhličitanu nebo hydroxidu.