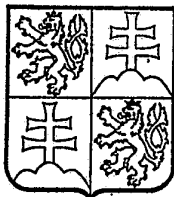


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 471

(21) PV 6354-88.D
(22) Přihlášeno 26 09 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 10 02 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 09 K 3/10
C 04 B 20/00

(75) Autor vynálezu TERZIJSKI IVAILO ing. CSc., BRNO

(54)

Antikoroziční hydraulická těsnicí směs

(57)

Antikoroziční hydraulická těsnicí směs na bázi cementu, vhodná zejména pro podzemní těsnicí stěny a clony budované v prostředí s výskytem agresivních podzemních vod a vod obsahujících agresivní kontaminanty. Účelem vynálezu je zvýšit těsnicí vlastnosti směsi a snížit tím propustnost podzemních stěn a clon. Účelu se dosahuje tím, že směs obsahuje, vztaženo v hmotnostních procentech na cement, 5 až 500 % mikropřísady sestávajícího z anorganického ultrajemného těsnicího práškového produktu o měrném povrchu nejméně 10 000 m².kg⁻¹ a absorpčního jílu v poměru 1 : 10 až 10 : 1. Vynález je využitelný v oboru geotechniky, hydrogeologie a zakládání staveb.

Vynález se týká antikorozií hydraulické těsnicí směsi na bázi cementu, vhodné zejména pro podzemní těsnicí stěny a clony budované v prostředí s výskytem agresivních podzemních vod a vod obsahujících agresivní kontaminanty. Účelem vynálezu je zvýšit těsnicí vlastnosti směsi a snížit tím propustnost podzemních stěn a clon.

Pro budování podzemních těsnicích stěn a clon se zpravidla používají jílocementové suspenze, jílobetony a betony. V prostředí výskytu agresivních podzemních vod nebo vod kontaminovaných agresivními látkami tyto stěny a clony podléhají zejména vyluhující korozi, ztrácejí těsnicí vlastnosti, stávají se propustnými a rychle podléhají destrukci. Proti korozi je lze chránit buď nákladnými, mnohdy však neuskutečnitelnými sekundárními způsoby, například plastovou fólií, nebo antikorozií úpravou výchozí směsi.

Je známá cementová směs se zvýšenou odolností proti agresivním vodám, obsahující kromě jiného plniva železný prášek s obsahem nejméně 98 % hmot. železa, přitom nejméně 5 % jeho částic je menších než 45 μm a nejvíce 15 % částic větších než 400 μm /CS 197 164/. Směs vykazuje odolnost proti vyluhující korozi agresivním oxidem uhličitým.

Nevýhodou známé cementové směsi je malá odolnost proti síranové korozi a především nízký těsnicí účinek. Ve vytvrzené směsi vystavené náporu kapalného média s agresivitou vyluhujícího typu se postupně vytvářejí komunikační kanálky, které několikanásobně zvyšují její propustnost. Nadto železný prášek vzhledem ke svým feromagnetickým vlastnostem vytváří shluky, sedimentuje a způsobuje technologické problémy při přípravě a homogenizaci směsi.

Je také známá betonová směs, obsahující cement, amorfni oxid křemičitý, dispergátor a provzdušňovací přísadu pro zlepšení struktury vytvrzeného betonu /CS 214 137/. Jako amorfni oxid křemičitý může být použit úlet vznikající při výrobě ferrosilicia s minimálním obsahem 30 % částic menších než 3 μm a 50 % částic menších než 20 μm .

I když známá směs je velmi odolná proti síranové korozi a obstojně odolná i proti korozi agresivním oxidem uhličitým, nemá vyhovující parametry propustnosti a na nich závislé těsnicí účinky. přestože obsahuje ultrajemný oxid křemičitý, který plní funkci plniva a částečně i pojiva. Těsnicí účinky ultrajemného oxidu křemičitého jsou degradovány provzdušňovací přísadou, popřípadě i nevhodným dispergátorem, například dispergátorem na bázi lignosulfonanu. Póry vytvořené ve struktuře směsi působením přísad nežádoucím způsobem ovlivňují propustnost vytvrzené směsi a částečně i její odolnost.

Uvedené nevýhody odstraňuje antikorozií hydraulická těsnicí směs na bázi cementu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že směs obsahuje, vztaženo v hmotnostních procentech na cement, 5 až 500 % mikroplniva sestávajícího z anorganického ultrajemného těsnicího práškového produktu o měrném povrchu nejméně 10 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a absorpčního jílu v poměru 1 : 10 až 10 : 1.

Výhody antikorozií hydraulické těsnicí směsi vyplývají z účinku mikroplniva, především z účinků ultrajemného těsnicího práškového produktu, který příznivě ovlivňuje porovou strukturu vytvrzené směsi. Částice ultrajemného těsnicího práškového produktu, ať již inertního, například úletů vznikajícího při výrobě ferromagnetické oceli, nebo pucolánové aktivního, například úletů vznikajícího při výrobě ferrosilicia, příznivě ovlivní ve fázi tuhnutí strukturu vznikajících porů a utěsní je. Navíc ultrajemný úletový produkt v kombinaci s absorpčním jílem umožní dokonale dispergací obou složek, při které dochází ke vzájemné výměně iontů podporující vytvoření velmi těsné struktury. Zvýšená těsnost, snížená propustnost vytvrzené směsi následně vede i k zvýšení její korozií odolnosti vůči všem druhům koroze a obvykle se vyskytujícími agresivními látkami, protože nemohou-li proniknout do hmoty,

nemohou v ní korozně působit. Volbou poměru mezi ultrajemným těsnicím práškovým produktem a absorpčním jílem lze podle požadavku ovlivňovat přetvárné vlastnosti vytvrzené směsi a zvýšenou odolností proti poruchám zajišťovat nepropustnost celého podzemního těsnicího prvku.

Příklad 1

Pro podzemní těsnicí stěnu byla připravena směs podle vynálezu smícháním 100 dílů struskoportlandského cementu třídy 250 s 205 díly mikroplniva sestávajícího z bentonitu třídy 750 a ultrajemných úletů vznikajících při výrobě ferosilicia, o měrném povrchu $18\,000\text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ v poměru 9,3 : 1. Pro dosažení žádoucí čerpatelnosti bylo do směsi dodáno 550 dílů vody. Měrný povrch úletů byl stanoven metodou Brunauera Emmetta a Tellera, tzv. metodou BET, založenou na adsorpci molekul dusíku na povrchu práškového materiálu. Ze směsi byly zhotoveny vzorky, které byly uloženy 24 hodin v prostředí se 100% relativní vlhkostí a 27 dnů pod vodou o teplotě $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$. Potom byla u vzorků stanovena míra propustnosti jako koeficient filtrace pro vodu při hodnotě hydraulického gradientu $i = 50$. Koeficient filtrace činil méně než $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$. Pevnost těsnicí hmoty po 28 dnech zrání činila 1,04 MPa, srovnávací vzorky připravené smícháním 100 dílů stejného cementu se 172 díly stejného bentonitu a s dávkou vody pro dosažení stejné čerpatelnosti vykazovaly po stejném způsobu vytvrzení koeficient filtrace $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$, tj. přibližně o dva řády vyšší. Pevnost činila 0,97 MPa.

Příklad 2

Pro podzemní těsnicí clonu byla připravena směs podle vynálezu ze stejného množství cementu a bentonitu shodné kvality jako v příkladu 1. I anorganického ultrajemného těsnicího práškového produktu bylo použité stejné množství o stejném měrném povrchu, pouze jiného chemického složení. Byly jím úlety s velmi omezenou pucolánovou aktivitou, vznikající při výrobě ferrochromové oceli. Pro zvýšení čerpatelnosti a plasticity byly do směsi aplikovány plastifikátor na bázi fenolformaldehydové pryskyřice v množství 10 dílů a 2 etylhexanol jako odpěňovač v množství 0,65 dílu. Vytvrzení vzorků se uskutečnilo ve stejných podmínkách. Vzorky vykazovaly zanedbatelně odlišný koeficient filtrace jako vzorky ze směsi podle příkladu 1. Prokázalo se, že na těsnicí účinek nemá rozhodující vliv míra pucolánové aktivity ultrajemného těsnicího práškového produktu a nesnižuje jej ani přísada plastifikátoru s účinným odpěňovačem.

Vytvrzené vzorky ze směsi podle příkladu 1 společně se srovnávacími vzorky byly po sedmi dnech zrání podrobeny dlouhodobým zkouškám korozní odolnosti za trvalé filtrace agresivního média. Destilovaná voda s průměrným obsahem oxidu uhličitého $192 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ agresivního na vápenec náporově působila na vzorky, zpočátku s hydraulickým gradientem $i = 16$, později s gradientem $i = 50$. U obou druhů vzorků byl sledován v závislosti na čase vývoj jejich propustnosti a kumulativní objem proteklého agresivního média. Zatímco propustnost srovnávacích vzorků po krátkodobém poklesu prudce vzrůstala až na hodnotu $10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, propustnost vzorků zhotovených ze směsi podle vynálezu, příklad 1, zpočátku výrazně a později zvolna klesala, až se ustálila na hodnotě cca $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Porušení vzorku nenastalo. Naproti tomu ve srovnávacích vzorcích se vytvořily komunikační kanálky, které přivodily prudký nárůst propustnosti, nabývající charakteru propustnosti puklinové, což lze charakterizovat

jako ztrátu těsnicí schopnosti vytvrzené směsi. Pro názornost jsou naměřené výsledky propustnosti graficky znázorněny na připojeném výkrese, kde na obr. 1 je na semilogaritmickém rastru znázorněn vývoj propustnosti vzorků. Na ose y jsou vyneseny koeficienty filtrace v hodnotách cm.s^{-1} a na ose x čas ve dnech. Křivka COMP znázorňuje vývoj propustnosti srovnávacích vzorků a křivka TEST vývoj propustnosti vzorků zhotovených ze směsi podle vynálezu.

Těsnicí účinky směsi podle vynálezu potvrdilo i měření kumulativního objemu proteklého agresivního média, náporově působícího na vzorky. Zatímco srovnávací vzorky odolaly agresivnímu úderu pouze 218 dnů a za tuto dobu jimi proteklo 144 litrů tohoto média, vzorky ze směsi podle vynálezu vykazovaly i po více než dvojnásobně dlouhé době ustálenou těsnost, protože za 560 dnů jimi proteklo pouze 8,5 litru média. Nižší propustnost vzorků ze směsi podle vynálezu zamezuje vnikání agresivních látek do hmoty a snižuje tím rychlost její degradace. Činí ji korozivzdornou. Vezme-li se v úvahu, že podstatná část média protekla přes vzorky ze směsi podle vynálezu již v úvodní fázi zkoušky, kdy těsnicí směs nebyla ještě zcela zralá, lze dobře vytvrzenou hmotu ze směsi podle vynálezu považovat za hmotu s vysokými těsnicími vlastnostmi. Kumulativní průtoky přes vzorky jsou graficky znázorněny na připojeném výkrese, kde na obr. 2 je na ose y vyneseno proteklé množství média v litrech a na ose x čas ve dnech. Křivka COMP znázorňuje kumulativní nárůst množství agresivního média proteklého přes srovnávací vzorky a křivka TEST nárůst množství agresivního média proteklého přes vzorky ze směsi podle vynálezu, příkladu 1. Závěry vyplývající z výsledků byly potvrzeny i mikrostrukturální analýzou vzorků po ukončené zkoušce koroze za filtrace. Měření provedené rentgenovou difrakční analýzou, diferenciální technickou analýzou a rastrovacím mikroskopem prokázala jen povrchové narušení vzorků vytvořených ze směsi podle vynálezu, a to na straně vstupu agresivního média. Ostatní hmota vzorků nebyla korozi vůbec narušena. Naproti tomu u srovnávacích vzorků se prokázalo mikrostrukturální analýzou výrazné narušení celého vzorku. V místě komunikačních kanálků vytvořených korozi byly odbourány téměř veškeré hydratační produkty cementu. Hmota ztratila nejen těsnicí schopnost, ale i vaznost.

Příklad 3

Pro výplň podzemních těsnicích prvků vytvářených technologií ražených tenkých těsnicích clon byla připravena antikorozi hydraulická těsnicí směs podle vynálezu smícháním 100 dílů portlandského cementu třídy 400 se 130 díly vody a s 10 díly mikroplniva sestávajícího z úletu vznikajícího při výrobě ferosilicia, tvořícího ultrajemný těsnicí anorganický práškový produkt a ze sklářského bentonitu v poměru 3 : 1. Po 28 dnech zrání byla zjištěna propustnost vytvrzené směsi jako koeficient filtrace $k_f = 1.10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$. Pevnost v tlaku činila 4,5 MPa.

Příklad 4

Pro výplň podzemních těsnicích stěn milánského typu byla připravena antikorozi hydraulická těsnicí směs podle vynálezu smícháním 100 dílů struskoportlandského cementu třídy 325 se 700 díly vody, 2 900 díly makroplniva, šterkopísku frakce 0 až 22 mm, a se 400 díly mikroplniva, sestávajícího z úletů vznikajících při výrobě ferochromové oceli, jakožto anorganického ultrajemného těsnicího práškového produktu, a z absorpčního jílu v poměru 1 : 3. Hmota z vytvrzené směsi vykazovala po 28 dnech zrání propustnost menší než $4.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$. Pevnost v tlaku činila 0,8 MPa.

Dlouhodobé laboratorní zkoušky prokázaly, že směs podle vynálezu vykazuje vysoké těsnicí vlastnosti a je způsobilá pro použití v agresivním prostředí. Vynález je využitelný v oboru geotechniky, hydrogeologie a zakládání staveb.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Antikorozní hydraulická těsnicí směs na bázi cementu, popřípadě s přísadami zpěžovače tuhnutí, plastifikátoru a odpěňovače, vyznačující se tím, že obsahuje, vztaženo v hmotnostních procentech na cement, 5 až 500 % mikroplniva sestávajícího z anorganického ultrajemného těsnicího práškovitého produktu o měrném povrchu nejmeně $10\,000\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a absorpčního jílu v poměru 1 : 10 až 10 : 1.