

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257315

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 04 B 24/08

(22) Přihlášeno 06 11 86

(21) PV 8048-86.S

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)
Autor vynálezu

ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr.CSc., PRAHA, HRAZDÍRA JAROSLAV ing., BRANDÝSEK,
ZADÁK ZDENĚK ing. CSc., KOLÍN

(54) **Pojivo na bázi hydraulicky aktivních látek, zejména cementářského slínku**

Řešení se týká pojiva na bázi hydraulicky aktivních látek zejména cementářského slínku, které obsahuje 0,005 až 0,5 % alkylolamidů lineárních alkylarylsulfonových kyselin nebo alkylolamidů sulfatovaných mastných kyselin, případně jejich solí či směsi těchto alkylolamidů s esteraminy nebo esteramidy těchto kyselin, kde počet uhlíkových atomů v alkylu kyseliny je 10 až 20. Alkylolaminové deriváty ve spojení se sulfonovaným polyelektrolytem a alkalickou sloučeninou oddalují počátek tuhnutí směsí a zlepšují jejich zpracovatelnost, příznivě ovlivňují proces hydratace, stabilizují počátek tuhnutí bezsádrovcových cementů za rušivých podmínek. Lze jich s výhodou použít ve stavebnictví.

Vynález se týká pojiva na bázi hydraulicky aktivních látek, zejména cementářského slínku.

Bezsádrovcové cementy (dále jen BS cementy) představují nový typ anorganického pojiva, které je založené na synergickém působení anorganického elektrolytu (zejména alkalického uhličitany, hydrogenuhličitany či hydroxidu) a anionaktivního plastifikátoru (např. sulfonovaných polyelektrolytů jako je ligninsulfonan a jeho deriváty, sulfonovaný lignin, sulfonovaný polyfenolát aj.). Vlastnosti těchto cementů byly popsány např. v článcích F. Škvára, M. Rybínová: "The gypsum-free portland cement", Cement and Concrete Research 15, 1 013 až 1 021 (1985), F. Škvára: "Microstructure of hardened pastes of gypsum-free portland cements", Proc. 8th International Congress on Chemistry of Cements, section 2.2., Rio de Janeiro (1986) a dále v a.o. 198 053, 203 212, 225 066.

Významným rysem BS cementů je možnost zpracování při nízkém vodním součiniteli při zachování dobrých reologických vlastností. V důsledku nízké pórovitosti zatvrdlého cementového kamene se BS cementy vyznačují nejenom vysokými krátkodobými a dlouhodobými pevnostmi, ale i vysokou korozní odolností, schopností tvrdnutí při nízkých i záporných teplotách a také odolností vůči vysokým teplotám. Tyto inženýrské vlastnosti BS cementů byly diskutovány např. v článcích: F. Škvára, L. Pekárek, B. Velička: "The gypsum-free portland cement hydration and its thermal properties", Proceedings of the 8. Inter. Conf. Thermal Analysis 566 až 570, 1985, Bratislava; Ovčatenko G. I., F- Tamás: "Properties of Alkali-lignosulfonate mixed cements", Építőanyag 36, 353 až 358 (1984); L. G. Špynova a kol. "Osobennosti sostavov cementov dlja ispolzovanija pri otricatělnych tēperaturach", Cement (SSSR), 11 (1985).

Z patentové a časopisecké literatury je známo složení BS cementů. Z US 3, 689, 294 (Brunauer) a z publikace M. Yudenfreund a další: "Hardened portland cement pastes of low porosity", Cement and Concrete Research 2, 313 až 330 (1972) je známo složení volně tekuté expandující cementové kaše (případně malt a betonů) založené na umletém cementářském slínku s měrným povrchem 600 až 900 m²/kg, který obsahuje nejméně 0,002 dílu mlecí přísady a nejméně 0,002 5 dílů alkalického ligninsulfonanu nebo ligninsulfonanu alkalických zemin nebo sulfonovaného ligninu a nejméně 0,002 5 dílu alkalického uhličitany, přičemž vodní součinitel je v rozmezí 0,20 až 0,28. Jako mlecí přísady v těchto publikacích byly specifikovány: Kraft lignin(alkalilignin), kyselina olejová, dietylkarbonát, etoxylované nonylfenoly s různým počtem etoxylových skupin, dodecylbenzensulfonan sodný, směs alkalsulfonanů a sulfokarboxylátů, sulfojantarán, alkylované sulfojantarany resp. směsi sulfojantaránů spolu s aminy a alkylsulfonáty či s alkylfenolpolyglykoleterem, trietanolamin, etylenglykol, alkylfenolsulfonáty (zejména alkylované difenoloxyd-dusulfonáty). Poslední zmíněná látka typu difenyloxid-disulfonát je uváděna jako optimální pro přípravu a zpracování BS cementů.

Toto složení BS cementů bylo zpřesněno v US 3 959 004 (Stryker), kdy autoři dospěli k názoru, že namísto alkalického uhličitany lze použít v bezsádrovcových cementech alkalický hydrogenuhličitan. Některé potíže spojené s použitím BS cementů (krátký počátek tuhnutí) byl řešen v US 4 168 985 (Kolář a další), kde bylo popsáno pojivo na bázi cementářského slínku obsahující cement s měrným povrchem větším než 15 m²/kg, který má 5 až 99,9 % hmotnostních částic cementu s měrným povrchem 250 až 3 000 m²/kg a obsahující 5 až 95 % hmotnostních částic cementu o velikosti do 5 mikrometrů a nejméně 0,002 5 dílů látky na bázi ligninsulfonanu, dále 0,05 až 80 % hmotnostních vody, 0,01 až 8 % hmotnostních alkalické sloučeniny s výhodou uhličitany a dalšími přísadami upravujícími počátek tuhnutí, kterými může být kyslíkatá sloučenina boru, soli organických hydroxykyselin.

V další fázi bylo popsáno v US 4 551 176 (Škvára a další) složení BS cementů založené na mletém cementářském slínku bez sádrovce s měrným povrchem 150 až 3 000 m²/kg a s frakcí částic menších než 5 mikrometrů v rozmezí 5 až 95 % hmotnostních, s 0,1 až 5 % hmotnostními sulfonovaného polyfenolátu (případně obsahujícího chinonové skupiny) a dotované solemi Al, Fe nebo Cr a s 0,1 až 16 % sloučeniny ze skupiny alkalických hydroxidů, uhličitánů, hydrogenuhličitánů, silikátů a konečně nejméně 20 % záměsové vody.

Technologické aspekty těchto BS cementů byly popsány v dalších publikacích.

Je znám způsob mletí cementářského slínku z AO 175 802 za přítomnosti ligninsulfonanu v práškové formě jako intenzifikátoru mletí v koncentraci 0,2 až 4 % hmotnosti slínku. Z AO 195 787 je znám způsob mletí hydraulicky aktivních materiálů s přísadou jedné nebo více látek na bázi ligninu v koncentraci 0,01 až 10 % hmotnostních, kde základní stavební jednotkou těchto látek jsou p-oxy-m-methoxyfenolová jádra s propanovým nebo propylenovým řetězcem zakončeným alkoholickou nebo aldehydickou skupinou. Tyto látky jako intenzifikátory mletí mají zrna v rozmezí do 0,01 mikrometru do 15 mm. AO 227 205 popisuje způsob mletí hydraulicky aktivních látek, zejména cementářského slínku za přítomnosti práškového ligninsulfonanu, práškového alkalického uhličitánu a případně práškového sulfonovaného polyfenolátu. Příprava hmot z BS cementů s vyšším měrným povrchem při nízkém vodním součiniteli vyžaduje jiný způsob přípravy, který je doprovázen vyšší spotřebou energie při smáčení (roztírání) pojiva, jak vyplývá z AO 202 771.

Nevýhody dosavadního řešení přípravy a použití BS cementů jsou vystiženy dále. Při použití práškového ligninsulfonanu jako mlecí přísady je používána energicky náročná surovina znamenající značnou spotřebu energie při sušení sulfitových výluhů. Při vlastním mletí dochází k technologickým potížím daným nutným přesným dávkováním práškové mlecí přísady do mlýna, kdy naprostá většina známých a používaných technických řešení při mletí cementů na vyšší měrný povrch je založena na přesném dávkování kapalných mlecích přísad. Při přípravě BS cementů se dvěma přísadami (řešení AO 202 771) nastávají další technologické potíže při mletí na vyšší měrný povrch se dvěma minoritními přísadami (např. ligninsulfonan a Na_2CO_3), kdy dochází zejména k obtížím s udržením přesného obsahu obou látek v cementu.

Z hlediska chemického je nutné uvést další aspekt a to, že za přítomnosti obou přísad (např. ligninsulfonanu a Na_2CO_3) dochází během jejich rozpouštění ve vodě (v záměsi), a to nestejnou rychlostí, k současné reakci slínku s vodou. Tyto směsi mají ve srovnání s BS cementy, které jsou zpracovávány s přísadami předem rozpuštěnými ve vodě, kratší počátek tuhnutí a vyšší viskozitu, tedy horší zpracovatelnost. Technologické problémy nastávají také v důsledku navlhávání sody při skladování.

Přítomnost obou přísad v práškové formě znamená i nutnost intenzivnějšího zpracování ("roztírání") směsí z BS cementů, jak vyplývá z AO 202 771.

Experimentální práce vedla k výsledkům, které jsou předmětem vynálezu, který odstraňuje uvedené nevýhody. Podstatou vynálezu je pojivo na bázi hydraulicky aktivních látek, zejména cementářského slínku, obsahující 75,54 až 51,9 % hmotnostních umletého cementářského slínku s měrným povrchem 250 až 800 m^2/kg , popřípadě s 0,01 až 0,2 % známých mlecích přísad jako je např. etylenglykol, trietanolamin, dále 0,2 až 4 % alkalické soli nebo hydroxidu, např. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SiO_3 ; 0,2 až 3 % sulfonovaného polyelektrolytu jako např. ligninsulfonan, chemický upravený ligninsulfonan, sulfonovaný lignin, sulfonovaný polyfenolát; 0 až 3 % známých regálatorů tuhnutí bezsádrovcových cementů jako jsou např. fosforečnany, deriváty kyseliny křemičité, monosacharidy a jejich oxidační a redukční produkty, kyselina boritá, soli organických hydroxikyselin, deriváty kyseliny akrylové a popřípadě další známé přísady pro bezsádrovcové cementy jako jsou látky s odpěňujícími účinky v koncentraci 0,001 až 0,1 % hmotnostních a/nebo 0,05 až 20% SiO_2 o měrném povrchu 5 000 až 200 00 m^2/kg , který obsahuje více než 50 % částic menších než 5 mikrometrů, případně nejméně 20 % vody a dále obsahující 0,005 až 0,5 % alkyloamidů lineárních alkylarylsulfonových kyselin nebo alkyloamidy sulfatovaných mastných kyselin, případně jejich soli či směsi těchto alkyloamidů s esteraminy nebo esteramidy těchto kyselin, kde počet uhlíkových atomů v alkyly kyselině je 10 až 20 a veškeré hmotnostní procenta jsou vztažena na hmotnost slínku.

Zmíněnými alkyloaminovými deriváty mohou být např. etanolamidy dodecylbenzensulfonanu sodného, případně ve směsi s esteraminy nebo esteramidy, sulfatovaný monoetanolamid kyseliny olejové, sulfatovaný monoetanolamid kyseliny kokosové aj.

Alkalolaminové deriváty ve spojení se sulfonovaným polyelektrolytem (např. s derivátem ligninu), sulfonovaným polyfenolátem a alkalickou sloučeninou jakou je např. uhličitán, hydrogenuhličitán oddalují počátek tuhnutí směsí a zlepšují jejich zpracovatelnost (tekutost). Alkalolaminové deriváty je možno přidat přímo pro mletí popřípadě až do záměsové vody. Tyto látky působí jako intenzifikátory mletí slínku už v nízké koncentraci, při které je např. práškový ligninsulfonát podle AO 175 802 a 195 787 prakticky neúčinný.

Použití těchto látek umožňuje pak snazší přípravu směsí s nízkým vodním součinitelem, neboť dochází k lepšímu (rychlejšímu) smáčení povrchu částic. Současná přítomnost alkalolaminových a sulfátových resp. sulfonových skupin v molekule látky příznivě ovlivňuje proces hydratace a umožňuje dosáhnout vyšších pevností (zejména počátečních) než při známých složeních BS cementů, a to zejména ve srovnání se způsobem, kdy byl použit práškový ligninsulfonát jako mlecí přísada. Při použití těchto látek odpadá do značné míry potíže při přípravě hmot z BS cementů při nízkém vodním součiniteli (nucené delší roztírání), jak bylo ukázáno v AO 202 771.

Dalším novým jevem je schopnost alkalolaminových derivátů stabilizovat počátek tuhnutí BS cementů za různých rušivých podmínek. Přítomnost alkalolaminových derivátů oddaluje počátek tuhnutí (ve směsi se sulfonovaným polyelektrolytem a uhličitánem) výrazněji než při použití samotného polyelektrolytu a uhličitánu resp. při použití známých mlecích přísad např. práškového ligninsulfonátu podle AO 175 802 a 195 787, resp. podle US 3 689 294 (např. při použití alkylovaného difenyloxiddisulfonátu sodného).

Vliv zmíněných alkalolaminových derivátů na vlastnosti bezsádrovcových cementů není znám a není odvoditelný ze současného stavu techniky.

Podstata vynálezu je vysvětlena v následujících příkladech, aniž by jej omezovala.

Veškeré hmotnostní údaje v procentech jsou vztaženy na hmotnost cementu (umletého slínku). Pevnosti udávané po 2 resp. 4 hodinách jsou vždy po 2 resp. 4 hodinách od zatuhnutí směsi, nikoliv od přípravy směsi. V příkladech jsou v některých případech použity pro hodnocení reologických vlastností také hodnoty podle empirické visuální stupnice zpracovatelnosti kaší (vedle hodnot viskozity). Tyto hodnoty byly zjištěny visuálním posouzením podle následující stupnice:

Zpracovatelnost	0 ... kaše nezpracovatelná, suchá
	1 ... kaše teče jen při vibraci 50 Hz
	2 ... kaše teče jen při poklepu na mísici misku
	3 ... kaše vytéká z mísici misky účinkem gravitace
	4 ... kaše je volně tekutá
	5 ... kaše je volně tekutá s nízkou viskozitou

Při přípravě zkušebních těles byla připravená tělesa po přípravě uložena vždy v prostředí nasycené vodní páry po dobu 24 hodin a pak do 28. dne ve vodě při teplotě 20 °C.

P ř í k l a d 1

Slínek z cementárny Lochkov byl předdrcen na čelistovém drtiči a pro další mletí připravena frakce s částicemi menšími než 2,5 mm. Předdrcený slínek byl pak mlet po stejnou dobu za přítomnosti 3 různých mlecích přísad. Při použití 0,1% etylenglykolu jako mlecí přísady bylo dosaženo měrného povrchu 600 m²/kg, při použití 0,05% trietanolaminu bylo dosaženo měrného povrchu 610 m²/kg.

Při použití trietanolamidodecylbenzensulfonátu sodného v koncentraci 0,04% bylo dosaženo měrného povrchu 630 m²/kg.

P ř í k l a d 2

Slínek z cementárny Lochkov umletý přítomnosti 0,1% etylenglykolu (dále jen ETG) -
- postup podle US 3 689 291 - a podle vynálezu za přítomnosti 0,04% trietanolamiddodecylbenzen-
sulfonanu sodného (dále jen TEDB). Z obou cementů byly připraveny kaše za přísady 1% Na_2CO_3 a
0,4% sulfonovaného polyfenolátu sodno-železitého. Vlastnosti kaší jsou uvedeny v následující
tabulce:

T a b u l k a

Měrný povrch cementu (m^2/kg)	Mlecí přísada	w	Počáteční tuhnutí (min)	viskozita (Pas)
600	ETG	0,25	50	1,45
600	ETG	0,24	40	1,603
600	ETG	0,22	30	více než 3,5
600	ETG	0,21	kaše nezpracovatelná	
630	TEDB	0,25	70	1,20
630	TEDB	0,24	60	1,49
630	TEDB	0,22	55	2,00
630	TEDB	0,20	40	2,67

w - vodní součinitel (voda/cement)

P ř í k l a d 3

Ze slínku z cementárny Lochkov byl umlet cement za přísady 0,03% trietanolamiddodecyl-
benzensulfonanu sodného (TEDB) na měrný povrch $600 \text{ m}^2/\text{kg}$. Z tohoto cementu byly připraveny
kaše za přísady 0,4% sulfonovaného polyfenolátu sodno-železitého.

V některých případech byl TEDB přidán v koncentraci 0,05% do záměsové vody. Přítomnost
TEDB v záměsové vodě prodloužila počátek tuhnutí, jak vyplývá z následující tabulky:

T a b u l k a

w	Počátek tuhnutí (min)	
	TEDB jako mlecí přísada	TEDB jako mlecí přísada + TEDB v záměsové vodě
0,25	70	180
0,24	60	160
0,21	45	100
0,20	40	60

P ř í k l a d

Pro přípravu cementové kaše byl použit cement připravený umletím v oběhové mlýnici
postupy podle AO 175,802,195,787 a 227,205 (mletí slínku s 1 % práškového ligninsulfonanu
sodného a 0,8 % práškového Na_2CO_3) ze slínku z cementárny Hranice. Tento produkt měl měrný
povrch $690 \text{ m}^2/\text{kg}$. V kulovém mlýnu o obsahu 50 l byl připraven ze stejného slínku cement
umletím slínku za přísady 0,03 % TEDB na měrný povrch $660 \text{ m}^2/\text{kg}$. Pro přípravu kaše z tohoto
cementu byly použity stejné přísady jaké byly použity při přípravě cementu v poloprovozní
mlýnici (tj. 1 % ligninsulfonanu sodného + 0,8 % Na_2CO_3) s tím rozdílem, že byly rozpuštěny
v záměsové vodě. Při přípravě kaše z cementu z oběhové mlýnice bylo nutno pro přípravu
tekuté kaše při $w = 0,26$ rozmíchávat (roztírat) směs po dobu cca 1 až 1,5 min. Při přípravě
kaše z produktu podle vynálezu postačila doba menší než 30 sekund míchání pro přípravu

vůlně tekuté kaše při $w = 0,23$. Tento tozdl v rychlosti ztekucení obou srovnávaných směsí je v důsledku pouitiží různých mlecích přísad markantní.

P ř í k l a d 5

Pro přípravu malt z křemenného písku byl použit cement s měrným povrchem $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ připravený umletím slínku z cementárny Lochkov za přítomnosti $0,03 \%$ TEDB jako mlecí přísady. V záměsové vodě bylo rozpuštěno 1% Na_2CO_3 a $0,7 \%$ sulfonovaného polyfenolátu sodného.

Jako další přísada bylo přidáno $0,05 \%$ TEDB. V maltě byl poměr cementu ku písku $1:3$ hmotnostně, přičemž písek byl složen ze 3 frakcí v hmotnostním poměru $1:1:1$. Malta byla při $w = 0,29$ dobře zpracovatelná a měla počátek tuhnutí po 50 minutách. Při použití téhož písku ($1,3$ hmotnostně) s optimalizovaným poměrem frakcí byla malta při $w = 0,29$ prakticky tekutá a měla počátek tuhnutí po 4,5 hodinách.

P ř í k l a d 6

Kaše ($w = 0,25$) připravená z cementu s měrným povrchem $630 \text{ m}^2/\text{kg}$ (umletý za přítomnosti $0,04 \%$ TEDB) a přísady 1% Na_2CO_3 a $0,4 \%$ sulfonovaného polyfenolátu sodno-železitého a $0,05 \%$ TEDB (v záměsové vodě) byla míchána po přípravě laboratorním rychlomíchadlem po dobu 1, 2, 5 resp. 10 minut. Kaše měly prakticky stejný počátek tuhnutí v rozmezí 170 až 180 minut.

P ř í k l a d 7

Z předdrceného slínku z cementárny Lochkov byl vytříděn produkt o velikosti zrn menších než 2 mm . Tento produkt byl mlet na kulovém mlýně o obsahu 50 l s různými mlecími přísadami vždy se stejnou mlecí náplní a po stejnou dobu. Jako mlecí přísada byl použit práškový ligninsulfonan sodný (LS), TEDB a směs sulfatovaného monoetanolamidu kyseliny olejové a tetraglykoleteru (ETA). Získaný cement byl použit pro přípravu kaší s nízkým vodním součinitelem a jejich vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce:

T a b u l k a

Mlecí přísada	Měrný povrch (m^2/kg)	w	Zpracovatelnost		Pevnosti v tlaku (PMa)		
					2 hod	24 hod	7 dní 28 dní
jako přísady v záměsové vodě: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,4 \%$ sulfonovaný polyfenolát sodno-železitý							
$0,3 \%$ LS	520	0,23	3	4	63,5	77	102,5
$0,05 \%$ TEDB	560	0,23	5	9,3	68,5	88,5	99
$0,1 \%$ ETA	550	0,24	5	4,5	66,5	83,5	107,5
		0,22	4 až 5	7,5	65	80	110
		0,21	4	8,3	70,1	89	112
jako přísady do záměsové vody: 1% $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,8 \%$ ligninsulfonan sodný prostý mono-sacharidů							
$0,3 \%$ LS	520	0,23	4	4	56	-	-
$0,05 \%$ TEDB	560	0,23	5	7,5	66	-	-

Pozn. Při přípravě kaší byl použit komerční odpěňovač v koncentraci $0,02 \%$.

Při použití ligninsulfonanu jako mlecí přísady nebylo možno připravit kaši při $w = 0,20$ až $0,22$ s lepší zpracovatelností než 1 až 2 (podle empirické stupnice zpracovatelnosti).

P ř í k l a d 8

Ze slínku z cementárny Hranice byl umlet za přísady 0,1 % etylenglykolu (postup podle US 3 689,294) cement na měrný povrch $510 \text{ m}^2/\text{kg}$. Z tohoto cementu byla připeavena kaše s $w = 0,23$ se zpracovatelností podle empirické stupnice 4 až 5, kdy jako přísada bylo použito 1 % Na_2CO_3 a 0,04 % sulfonovaného polyfenolátu sodno-železitého. V druhém případě byly použity tytéž přísady a do vody bylo přidáno podle vynálezu 0,03 % přísady ETA (viz příklad 7). Vlastností kaší jsou uvedeny v následující tabulce:

T a b u l k a

% ETA	Počátek tuhnutí (min)	Pevnosti v tlaku (P _{Ma})	
		2 hod	24 hodin
0	35	5,3	60,5
0,03	120	5,5	58

Pozn. Při přípravě kaše bylo použito 0,02 % komerčního odpěňovače.

P ř í k l a d 9

Ze slínku z cementárny Lochkov byl připraven cement umletím s 0,2 % mlecí přísady, kterou byl tetrapropylendifenoxid disulfonan sodný (DF) - postup podle US 3 689 294 - na měrný povrch $680 \text{ m}^2/\text{kg}$. Z téhož slínku byl podle vynálezu připraven cement umletím s 0,04 % TEDB jako mlecí přísady na měrný povrch $630 \text{ m}^2/\text{kg}$. Vlastnosti připravených kaší jsou v následující tabulce:

T a b u l k a

Mlecí přísady v záměsové vodě	w	Počátek tuhnutí (min)	zpracovatelnost	pevnost v tlaku (MPa)			
				2 hod	4 hod	24 hod	28 d
DF 1% soda + 0,4% Kortan FM	0,21	30	3	7	12	68	96
TEDB 1% soda + 0,4% Kortan FM	0,21	45	4	16	34	81	109
TEDB 1,3% soda + 0,9% oxidovaný ligninsulfonan	0,22	45	4 až 5	5	7	61	103
TEDB 1% soda + 0,5% ligninsulfonan sodný prostý monosacharidů	0,23	2	4	10	36	62	93

Pozn. Do známěsové vody bylo přidáno 0,02 % komerčního odpěňovače. Kortan FM - komerční výrobek - sulfonovaný polyfenolát sodno-železitý.

P ř í k l a d 10

Ze slínku z cementárny Lochkov byl připraven cement umletím na měrný povrch $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ za přísady 0,03 % TEDB. Z tohoto cementu byly připraveny kaše s nízkým vodním součinitelem, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce:

Příklady	w	Zpracovatelnost	Počátek tuhnutí (min)
1,5% soda + 0,9 % oxidovaný lignin-sulfonan	0,25	5	110
1,25% NaHCO ₃ + 0,6 % Kofran FM	0,25	4	125
1% Na ₂ SiO ₃ + 4% oxidovaný lignin-sulfonan	0,25	5	200
2,5% dosa + 1% lignin - 0,25 sulfonan prostý monosacharidů + 0,4% vinan sodno-draselný	0,25	5	90

Z téhož slínku byly připraveny další kaše, kdy umletý cement (bezšádrovcový) byl smíšen s 1% jemně mletého šádrovce. Kaše připravená při $w = 0,25$ za přísady 0,4% sulfonovaného polyfenolátu sodno-železitého a 1% Na₂CO₃ měla počátek tuhnutí po 45 minutách a viskozitu 2,13 Pas. Po 10 až 15 minutách se viskozita kaše zvýšila natolik, že volně tekutá kaše měla charakter tuhé pasty. Na druhé straně kaše připravená s týmiž přísadami a při stejném vodním součiniteli, avšak za nepřítomnosti šádrovce, měla počátek tuhnutí až po 65 minutách a během této doby (prakticky do 60 minuty) stálou hodnotou viskozity 1,29 Pas.

Další experiment s tímto cementem byl proveden tak, že tento cement byl smíšen za sucha s 0,2% jemného amorfního SiO₂ (výrobek KOMSIL). Kaše při $w = 0,25$ a stejných přísadách jako v předchozím odstavci (bez šádrovce) měla ještě nižší hodnoty viskozity a to 0,98 Pas.

P ř í k l a d 11

Ze slínku z cementárny Čížkovice, který byl umlet na měrný povrch 590 m²/kg za přísady 0,1% etylenglykolu byly připraveny kaše s nízkým vodním součinitelem. Vlastnosti kaší jsou uvedeny v následující tabulce:

T a b u l k a

Příklady	w	Počáteční tuhnutí (min)	Zpracovatelnost
1% soda + 0,4% Kofran FM	0,23	17	3
1% soda + 0,4% Kortan FM + 0,05% Redb (v záměsové vodě)	0,23	40	4
1,3% soda + 0,9% oxidovaný lignin-sulfonan	0,24	55	4
1,3% soda + 0,9% oxidovaný lignin-sulfonan + 0,05% TEDB (v záměsové vodě)	0,24	100	5

Z téhož slínku byl umlet cement za přísady 0,06% TEDB na měrný povrch 560 m²/kg. Kaše zpracovaná při $w = 0,24$ za přísady 1% sody a 0,4% Kortanu FM měla počátek tuhnutí po 45 minutách.

P ř í k l a d 12

Ze slínku z cementárny Prachovice byl umlet za přísady 0,1% TEDB cement na měrný povrch 340 m²/kg. Kaše připravená při $w = 0,25$ za přísady 0,9% ligninsulfonanu sodného (prostého monosacharidů) a 1,3% sody měla zpracovatelnost podle empirické stupnice 3 a

počátek tuhnutí po 45 minutách. Po přidání 5 až 8% úletu SiO_2 se zpracovatelnost zlepšila na stupeň 4 až 5 a počátek tuhnutí byl po 40 minutách.

P ř í k l a d 13

Ze slínku z cementárny Hranice byl připraven na oběhové mlýnici cement s měrným povrchem $690 \text{ m}^2/\text{kg}$. Při mletí byly použity jako mlecí přísady: 0,8 % hmotnosti slínku práškový Na_2CO_3 a 1 % hmotnosti slínku práškový ligninsulfonan sodný. Tento práškový lignin-sulfonan sodný byl vyroben vysušením odpadních sulfitových výlehů, které byly odvápněny a částečně zbaveny doprovodných monosacharidů.

Z tohoto cementu byla připravena kaše $w = 0,26$ s konsistencí 3 (podle empirické stupnice) a měla počátek tuhnutí po 70 minutách. V dalším experimentu byla z téhož cementu připravena kaše se stejným vodním součinitelem, avšak do záměsové vody bylo přidáno 0,5 % hmotnosti slínku přísady TEDB. Počátek tuhnutí se prodloužil na 90 minut a zpracovatelnost se zlepšila na stupeň 4 (podle empirické stupnice).

P ř í k l a d 14

Ze slínku z cementárny Lochkov byl připraven cement umletím na měrný povrch $620 \text{ m}^2/\text{kg}$ za přísady 0,03% TEDB. Při mletí nebyl přidáván sádrovec. Z tohoto cementu byla připravena malta s $w = 0,30$. Poměr písku ku cementu byl 2,5:1. Jako písek byla použita frakce 0 až 6,3 mm ze stavebního písku Suchdol. Do záměsové vody bylo přidáno 1 % hmot. sody a 0,6% polyfenolátu sodno-železitého, 0,15% TEDB a 0,02% komerčního odpěňovače. Dobře zpracovatelná malta byla připravena tímto postupem: záměsová voda s přísadami byla nalita do písku a směs byla krátce zamíchána, do míchané směsi byl pak vsypán cement a míchání pokračovalo po dobu 1 minuty. Připravená zkušební tělesa byla uložena po odformování v prostředí nasycené vodní páry. Malta dosáhla tyto pevnosti v tlaku: 2 hodinách od zatumnutí 3 MPa, po 4 hodinách 9,8 MPa a po 24 hodinách 50 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Pojivo na bázi hydraulicky aktivních látek, zejména cementářského slínku umletého na měrný povrch 250 až $800 \text{ m}^2/\text{kg}$ obsahující 0,01 až 0,2% známých mlecích přísad jako je například etylenglykol, trietanolamin; 0,2 až 4% alkalické soli nebo hydroxidu, například Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 , Na_2SiO_3 ; 0,2 až 3% sulfonovaného polyelektrolytu jako např. ligninsulfonan, chemicky upravený ligninsulfonan, sulfonovaný lífnin, sulfonovaný polyfenolát, popřípadě až 3% známých regulátorů tuhnutí bezsádrovcových cementů jako jsou např. fosforečnan, deriváty kyseliny křemičité, monosacharidy a jejich oxidační a redukční produkty, kyselina boritá, soli organických hydroxykyselin a další známé přísady pro bezsádrovcové cementy jako jsou látky s odpěňujícími účinky a/nebo 0,05 až 20% SiO_2 o měrném povrchu 5 000 až $200\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$, který obsahuje více než 50% částic menších než 5 mikrometrů a popřípadě nejméně 20% vody vyznačené tím, že obsahuje 0,005 až 0,5% alkyloamidů lineárních alkylaryl-sulfonových kyselin nebo alkyloamidů sulfatovaných mastných kyselin, nebo jejich solí či těchto alkyloamidů s esteraminy nebo esteramidy těchto kyselin, kde počet uhlíkových atomů v alkyly kyseliny je 10 až 20 a veškeré hmotnostní procenta jsou vztažena na hmotnost slínku.