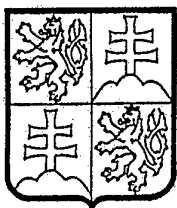


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

276 479

(21) Číslo přihlášky : 2080-89.F

(22) Přihlášeno : 04 04 89

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 12 02 91

(47) Uděleno : 24 04 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 17 06 92

(13) Druh dokumentu : BG

(51) Int. Cl.⁵ :

C 04 B 7/52

(73) Majitel patentu : CEMENTÁRNÝ A VÁPENKY a.s., PRACHOVICE

(72) Původce vynálezu : ĐUROVEC PIUS ing., PRACHOVICE,
HOLAS VLASTIMIL ing.,
ČERNOVSKÝ BOHUMIL ing., HEŘMANŮV MĚSTEC,
ŠKVÁRA FRANTIŠEK RNDr. DrSc.,
VŠETĚČKA TOMÁŠ ing., PRAHA

(54) Název vynálezu : Způsob výroby cementu

(57) Anotace :

Řešení se týká způsobu výroby cementu, který je popřípadě prostý sádrovce, má měrný povrch 240 až 600 m²/kg a obsahuje 0,01 až 0,3 sulfonovaného polyelektrolytu, jakým je kyselina dodecylbenzensulfonová, její derivát, zejména alkanolaminový derivát, nebo sůl, z cementářského slínku nebo/a strusky na mlýnu, a to na vibračním nebo kulovém mlýnu nebo na oběhové mlýnici s alespoň jedním třidičem, aplikací vodného roztoku sulfonovaného polyelektrolytu na slínek nebo/a strusku v přípravné zóně před mlýnem nebo/a v mlýnu nebo/a na vratnou krupici. Podstata řešení spočívá v tom, že se na slínek nebo/a strusku v přípravné zóně před mlýnem nebo/a v mlýnu nebo/a na vratnou krupici působí vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím 25 až 75 % hmotnosti konečného obsahu sulfonovaného polyelektrolytu v cementu, načež se na takto umletý slínek nebo/a strusku působí rovněž vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím chybějícímu množství sulfonovaného polyelektrolytu v cementu.

Výsledek se týká způsobu výroby cementu, který je případně prostý sádrovce, má měrný povrch 240 až 600 m²/kg a obsahuje 0,01 až 0,3 % sulfonovaného polyelektrolytu, jakým je výhodně kyselina dodecylbenzensulfonová, její derivát, výhodně alkanolaminový derivát, nebo sůl, na mlýnu, výhodně na vibračním nebo kulovém mlýnu nebo na oběhové mlýnici s alespoň jedním třídícím, z cementářského slínku nebo/a strusky.

Jednou z efektivních cest k získání stavebních hmot s vysokými pevnostmi je jejich příprava při nízkém vodním součiniteli a při zachování dobré zpracovatelnosti výchozí hmoty. Touto cestou je přidávání látek se ztekucujícími vlastnostmi do betonových směsí, dále přemílání těchto látek přímo do cementu. Poslední jmenovaný postup je znám například z autorského osvědčení č. 210 154, kde je popsán způsob výroby modifikovaného stavebního pojiva (vzdušná nebo hydraulická maltovina), kdy se směsný přípravek skládající se ze ztekucující přísady (ligninsulfonan, sulfonovaný polykondenzát naftalenu, fenolu nebo melaminu s formaldehydem) a intenzifikátoru mletí (glykoly) přidává ve formě vodného roztoku při jemném domílání hmoty do mlýna nebo na podávací zařízení do mlýna. Rovněž je známo použití derivátů ligninu (zejména ligninsulfonanu) nejen pro intenzifikaci mletí cementu, ale i pro zlepšení reologických vlastností stavebních směsí připravených z takových cementů (například US patenty č. 3 615 766 a 3 094 425 a autorská osvědčení č. 175 802 a 195 787).

Intenzifikátory mletí se v některých případech projevují nejen při mlecím procesu, ale i na vlastnostech hotového cementu (viz autorské osvědčení č. 257 315).

Z čs. autorského osvědčení č. 270 044 je známo řešení pro výrobu cementu na bázi cementářského slínku, případně prostého dávky sádrovce, s měrným povrchem 240 až 580 m²/kg na oběhové mlýnici s třídícím za přídavku intenzifikátoru mletí, kterým je sulfonovaný polyelektrolyt, například kyselina dodecylbenzensulfonová a její deriváty nebo soli, popřípadě ve směsi s alkanolaminy, kdy pro dosažení vyššího měrného povrchu cementu a dosažení vyššího intenzifikačního účinku je nutné sulfonovaný polyelektrolyt přidat ve formě vodného roztoku s obsahem sušiny 5 až 20 %. Dále jsou zde specifikovány fakultativní podmínky procesu mletí, jejichž aplikací se ještě zvyšuje dosažený účinek. Tak se intenzifikátor mletí výhodně aplikuje na vratnou krupici s minimálním měrným povrchem 170 m²/kg a při mletí se výhodně zachovává konstantní poměr vratné krupice k hotovému produktu v rozmezí 2 : 1 až 10 : 1 hmotnostně.

Tímto postupem lze dosáhnout na oběhové mlýnici s třídícím vyšších měrných povrchů cementu a zvýšení výkonu mlýna. V praxi se však ukázaly některé nevýhody postupu z hlediska hotového produktu - cementu. Při postupu byla využita pouze jedna z možností aplikace sulfonovaného polyelektrolytu a sice jeho intenzifikační účinek při mletí cementu. Tento typ mlecí přísady však umožňuje (zejména ve spojení s dalšími přísadami v záměsové vodě, jako je například sulfonovaný polyfenolát a soda) vysoce účinné smáčení povrchu cementu. Tím je umožněna příprava směsí (kaší, malt i betonů) s vodním součinitelem výrazně nižším než u běžného portlandského cementu. Mlecí přísada v tomto případě splňuje jednak funkci intenzifikátoru mletí, jednak funkci ztekucující látky.

Takto byly vyrobeny cementy s měrným povrchem až 580 m²/kg a to díky vysokým intenzifikačním účinkům mlecí přísady a výše uvedeným technologickým podmínkám. Vyrobené cementy však nevykazovaly optimální reologické vlastnosti ve formě směsí (kaší, malt i betonů) s nízkým vodním součinitelem, a to ani po zvýšení dávky mlecí přísady (sulfonovaného polyelektrolytu) nad hodnotu 0,2 % hmotnosti cementu.

Výše uvedené nedostatky podstatnou měrou odstraňuje způsob výroby cementu, který je případně prostý sádrovce, má měrný povrch 240 až 600 m²/kg a obsahuje 0,01 až 0,3 % sulfonovaného polyelektrolytu, jakým je kyselina dodecylbenzensulfonová, její derivát, zejména alkanolaminový derivát, nebo sůl, z cementářského slínku nebo/a strusky na mlýnu, a to na vibračním mlýnu nebo na kulovém mlýnu nebo na oběhové mlýnici s alespoň jedním třídícím aplikací vodného roztoku sulfonovaného polyelektrolytu na slínku nebo/a strusku v přípravě zóně před mlýnem nebo/a v mlýnu nebo/a na vratnou krupici, jehož podstata spočívá v tom,

že se na cementářský slínek nebo/a strusku v přípravné zóně před mlýnem nebo/u v mlýnu nebo/a na vratnou krupici působí vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 4 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím 25 až 75 % hmotnosti konečného obsahu sulfonovaného polyelektrolytu v cementu, načež se na umletý slínek nebo/a strusku působí vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím chybějícímu množství sulfonovaného polyelektrolytu do konečného obsahu sulfonovaného polyelektrolytu v cementu.

Vynález využívá poznatku, že roztok sulfonovaného polyelektrolytu (například derivát kyseliny dodecylbenzensulfonové) je třeba aplikovat nejen jako intenzifikátor mletí přímo do mlýna, ale i po procesu mletí na hotový cement. Tím je možné rozptýlit sulfonovaný polyelektrolyt nejen v hmotě cementu, ale zakotvit jej především na povrchu zrn cementu. Při aplikaci roztoku sulfonovaného polyelektrolytu během mletí není určitá část sulfonovaného polyelektrolytu zakotvena v cementu tak, že je možné využít při zpracování cementu ztekucujících schopností sulfonovaného polyelektrolytu. Značná část sulfonovaného polyelektrolytu je z tohoto hlediska inaktivována během mletí. Využití několika vlastností mlecí přísady při výrobě a následném zpracování cementu je dosud jen málo řešená otázka, neboť ve většině výzkumných prací spojených s mlecími přísadami byl řešen spíše vliv těchto přísad pouze na intenzifikaci procesu mletí cementu.

Při způsobu výroby cementu podle vynálezu se dosáhne nejen vyššího měrného povrchu cementu a vysokých intenzifikačních účinků, ale i takových vlastností cementů, které umožňují přípravu směsí (kaší, malt i betonů) s nízkým vodním součinitelem bez ztráty zpracovatelnosti.

Příklad 1

Na oběhové mlýnici s třidičem se připraví cement na bázi cementářského slínku Frachovice. Při mletí se aplikuje jako mlecí přísada triethanolamid kyseliny dodecylbenzensulfonové v množství 0,03 až 0,07 % hmotnosti cementu. Při mletí se dosáhne měrného povrchu 450 až 500 m²/kg; intenzifikátor mletí (triethanolamid kyseliny dodecylbenzensulfonové) se aplikuje ve formě vodného roztoku na vratnou krupici za podmínek uvedených v čs. autorském osvědčení č. 270 044. Ze získaného cementu se potom připraví kaše za přísady 0,4 % sulfonovaného polyfenolátu (Kortan FM) a 1 % sody. Tato kaše má volně tekutou konzistenci teprve při vodním součiniteli $w = 0,26$ až $0,28$. Rovněž malta (1:3 s pískem plynulé granulometrie) s přísadou 0,6 % sulfonovaného polyfenolátu a 1 % sody má plastický charakter až při vodním součiniteli $w = 0,33$ až $0,34$.

Příklad 2

Na oběhové mlýnici s třidičem se připraví cement s měrným povrchem 440 m²/kg za přísady 0,02 % hmotnosti triethanolamidu kyseliny dodecylbenzensulfonové (ve formě vodného roztoku aplikovaného na vratnou krupici). Tento cement má podobné vlastnosti jako cement připravený podle příkladu 1. Na cement se potom ještě povrchově aplikuje triethanolamid kyseliny dodecylbenzensulfonové v množství 0,03 až 0,18 % hmotnosti. Celkový obsah triethanolamidu kyseliny dodecylbenzensulfonové v cementu činí 0,05 až 0,2 % hmotnosti. Triethanolamid kyseliny dodecylbenzensulfonové byl dodáván jako 35% vodný roztok. Po tomto dodávání se reologické vlastnosti směsi výrazně zlepšily, jak je to zřejmé z následující tabulky.

Tabulka

Obsah triethanolamidu kyseliny dodecylbenzensulfonové (% hmot.)		Vlastnosti kaší (w = 0,24)		Vlastnosti malt (1 : 3; w = 0,30) (úsek plynulé granulometrie)
dodávkováno	celkový obsah	viskozita (Pas)	počátek tuhnutí (min)	
původní vzorek z oběhové mlýnice				
-	0,02	2,02	30	obtížně zpracovatelná při vibraci, po rozmíchá- ní sypká, počátek tuhnu- tí: 60 až 65 minut
+0,03	0,05	1,39	60	
+0,06	0,08	1,25	65	malta po rozmíchání plas- tická, zhutnitelná ručně lehkým poklepem formy, téměř samozhutňující po- čátek tuhnutí: 70 až 90 minut
+0,1	0,12	1,01	65	malta po rozmíchání plas- tická, samozhutňující, po vibraci až tekutá, po- čátek tuhnutí: 85 až 90 minut

Při přípravě kaší z malt byly přísady rozpuštěny v záměsové vodě. U kaší byly jako pří-
sady použity: 1 % hmotnosti sody a 0,4 % hmotnosti sulfonovaného polyfenolátu. U malt byly
jako přísady použity: 1,2 % hmotnosti sody a 0,6 % hmotnosti sulfonovaného polyfenolátu.

Příklad 3

Na oběhové mlýnici s třídícím byl vyroben cement s měrným povrchem 450 až 480 m²/kg.
Přitom se při mletí cementářského slínku, ze kterého byl uvedený cement připraven, apliku-
je mléci přísada tvořená triethanolamidem kyseliny dodecylbenzensulfonové v množství 0,03 %
hmotnosti, vztaženo na hmotnost cementu. Použije se slínku z lokality Prachovice a mléci
přísada se aplikuje ve formě vodného roztoku o sušině 13,4 % hmotnosti na vratnou krupici.

Ve výstupní dopravní cestě z třídící byla další část triethanolamidu kyseliny dodecyl-
sulfonové rozptýlena v množství 0,02 % hmotnosti cementu ve formě vodného roztoku o sušině
16,6 %. Celkový obsah triethanolamidu kyseliny dodecylbenzensulfonové činí 0,05 % hmotnosti,
vztaženo na hmotnost cementu, z něhož se připraví za přísady 0,4 % hmotnosti, vztaženo na
hmotnost cementu, sulfonovaného polyfenolátu a 1 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost cementu,
sody a při vodním součiniteli w = 0,24 kaše volně tekuté konzistence. Kaše připravená při
vodním součiniteli w = 0,24 má počátek tuhnutí 60 minut. Dále se připraví malta (1 : 3) z
cementu a písku plynulé granulometrie (křemenný písek) při vodním součiniteli w = 0,31 a
přísady 0,6 % hmotnosti sulfonovaného polyfenolátu a 1,5 % hmotnosti sody. Tato malta má
plastický charakter již po rozmíchání v mísící nádobě a po zhutnění poklepem formou o pod-
ložku se malta volně pohybuje v této formě. Její konzistenci lze charakterizovat jako sko-
ro samozhutňující. Počátek tuhnutí je 75 až 85 minut.

Z vyrobeného cementu se připraví malta (1 : 3) při použití běžného stavebního písku
Tovačov 0 až 4 mm a přísady sody a sulfonovaného polyfenolátu, které jsou rozpuštěny v
záměsové vodě. Vodní součinitel malty činí 0,31. Malta má po zhutnění mírnou vibrací vel-
mi měkkou až tokitou konzistenci. K počátku tuhnutí malty dochází po 60 až 75 minutách.

Z vyrobeného cementu se připraví beton při součiniteli $w = 0,29$. Přísady sulfonovaný polyfenolát a soda jsou rozpuštěny v záměsové vodě. Beton má složení při 480 kg cementu/m³ směsi: 1 (cement) : 1,3 (frakce písku 0 až 4 mm) : 0,48 (kamenivo 4 až 8 mm) : 0,7 (kamenivo 8 až 16 mm) : 1,01 (kamenivo 16 až 22 mm). Po zhutnění má beton počátek tuhnutí 65 až 75 minut. Zpracovatelnost odpovídá 3 až 5 sekundám VeBe.

Příklad 4

Na vibračním mlýnu se připraví cement ze slínku cementárny Štramberk, přičemž se jako intenzifikátor mletí použije triethanolamidu kyseliny dodecylbenzensulfonové v množství 0,04 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost cementu, a ve formě vodného roztoku. Cement má měrný povrch 590 m²/kg. Tento produkt má podobné vlastnosti jako produkt podle příkladu 1. Triethanolamid kyseliny dodecylbenzensulfonové se potom na produkt dodává jako rozprachovývým zařízením v množství 0,02 %, takže celkový obsah přísady činí 0,06 %. Po této poslední úpravě cementu dojde k výraznému zlepšení reologických vlastností kaší i malt získaných při nízkém vodním součiniteli.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby cementu, který je popřípadě prostý sádrovce, má měrný povrch 240 až 600 m²/kg a obsahuje 0,01 až 0,3 % sulfonovaného polyelektrolytu, jakým je kyselina dodecylsulfonová, její derivát, zejména alkanolaminový derivát, nebo sůl, z cementářského slínku nebo/a strusky na mlýnu, a to na vibračním nebo kulovém mlýnu nebo na obšhovém mlýnici s alespoň jedním třidičem, aplikací vodného roztoku sulfonovaného polyelektrolytu na slínek nebo/a strusku v přípravné zóně před mlýnem nebo/a v mlýnu nebo/a na vratnou krupici, vyznačený tím, že se na slínek nebo/a strusku v přípravné zóně před mlýnem nebo/a v mlýnu nebo/a na vratnou krupici působí vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím 25 až 75 % hmotnosti konečného obsahu sulfonovaného polyelektrolytu v cementu, načež se na umletý slínek nebo/a strusku působí rovněž vodným roztokem sulfonovaného polyelektrolytu s obsahem sušiny 5 až 40 % hmotnosti v množství odpovídajícím chybějícímu množství sulfonovaného polyelektrolytu do konečného obsahu sulfonovaného polyelektrolytu v cementu.