SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

# ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(11), (21) Číslo dokumentu:

**1901-2000**

(22) Dátum podania prihlášky: **29. 6. 1999**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **98890191.4**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **30. 6. 1998**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 9. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **09/2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/IB99/01218**

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO00/00447**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7] :

**C04B 7/32**

(71) Prihlasovateľ: **INTERNATIONAL MINERAL TECHNOLOGY AG, Fribourg, CH;**

(72) Pôvodca: **Ko Suz-Chung, Lenzburg, CH;**

(74) Zástupca: **Guniš Jaroslav, Mgr., ANIMUS, spol. pat. kanc., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Alkalicky aktivované supersulfátové spojivo**

(57) Anotácia:
Spojivo obsahuje hlinitokremičitany, síran vápenatý a aktivátor s obsahom solí alkalického kovu, zatiaľ čo hlinitokremičitany sa vyberajú zo skupiny pozostávajúcej z vysokopecnej trosky, ílu, slieňa a sekundárnych priemyselných materiálov, ako sú popolčeky, s výhradou, že obsah $Al_2O_3$ je väčší ako 5 hmotn. %, zatiaľ čo vysokopecná troska je prítomná v množstve väčšom ako 35 hmotn. % a íl, slieň a/alebo popolček sú prítomné v množstve presahujúcom 5 hmotn. %, že prach z cementárskej sušiarne sa pridáva k zmesi ako aktivátor v množstve od 3 do 10 hmotn. % a síran vápenatý sa používa v množstve presahujúcom 5 hmotn. %.

SK 1901-2000 A3

PV 1901-2000
30.04.01



**Alkalicky aktivované supersulfátové spojivo**

**Oblasť techniky**

Vynález sa týka aktivovaného supersulfátovaného hlinitokremičitého spojiva obsahujúce hlinitokremičitany, síran vápenatý a aktivátor obsahujúci soli alkalických kovov.

Zloženie a výroba supersulfátovaného hutníckeho cementu sú založené na prídavku síranu vápenatého k cementu. V súhlase s Medzinárodnou organizáciou pre štandardy, supersulfátovaný cement je definovaný ako zmes najmenej 75 hmot. % rozdrvenej granulovanej vysokopecnej trosky značných prídavkov síranu vápenatého (> 5 hmot. % $SO_3$) a maximálne 5 hmot. % haseného vápna, portlandského cementového slinku alebo portlandského cementu.

**Doterajší stav techniky**

Pri výrobe supersulfátovaného cementu musí granulovaná troska obsahovať najmenej 13 hmot. % $Al_2O_3$ a zodpovedať vzorcu: $(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2 > 1,6$ v súhlase s Nemeckými štandardami. V súhlase s Keilom sa uprednostňuje troska oxidu hlinitého (alumíny) s minimálnym modulom $(CaO + CaS + 0,5\ MgO + Al_2O_3) / (SiO_2 + MnO) > 1,8$. Podľa Blondiaueho, pomer CaO/SiO2 musí byť medzi 1,45 a 1,54 a pomer $Al_2O_3/SIO_2$ musí byť medzi 1,8 a 1,9.

Vápno, slinok alebo cement sa pridáva, aby sa zvýšila hodnota pH v cementovej paste, a aby sa uľahčila solubilizácia alumíny v kvapalnej fáze počas hydratácie cementu. Tvrdnutie supersulfátovaného hutníckeho cementu sa dá dosiahnuť bez chemických prísad alebo špeciálneho tvarového spracovania.

V bežných portlandských cementoch alebo v hutníckych cementoch, v ktorých sa hydratácia uskutočňuje v kvapalnej fáze, s výnimkou aluminy v roztoku, obsah síranu vápenatého je limitovaný na nízke percento, aby sa obišla možná vnútorná dezintegrácia spôsobená tvorbou kalciumsulfoaluminátu ako dôsledok prítomnosti alumíny, ktorá nevstúpila do roztoku. V takých cementoch je prevládajúcim účinkom síranu vápenatého spomaľovanie vplývajúce na dobu tuhnutia. Bazicita hydratovaných hlinitanov vápenatých, ako aj insolubilizácia alumíny obsiahnutej v hlinitanoch, závisí na koncentrácii vápna v kvapalnej fáze cementu počas hydratácie, bez ohľadu na to, či sú hydratované hlinitany vápenaté prítomné v zatvrdnutom cemente v kryštalickej alebo amorfnej forme. Koncentrácia vápna v kvapalnej fáze určuje typ

vplyvu síranu vápenatého na čas tuhnutia cementu a maximálne množstvo síranu vápenatého, ktoré môže obsahovať cement bez toho, že by viedol k fenoménom vzniku internej dezintegrácie v dôsledku tvorby ettringitu.

V supersulfátovanom hutníckom cemente koncentrácia vápna v kvapalnej fáze je pod limitom insolubilizácie aluminy (to znamená jej neschopnosti rozpúšťať sa napriek pokusu aplikovať mechanizmus micelárnej asociácie). Väčšie prídavky síranu vápenatého by napomáhali k aktivácii tých reakcií vysokopecnej trosky, ktoré potom vedú k tvorbe trikalciumsulfoaluminátu s veľkou hydraulickou aktivitou na báze vápna a aluminy v roztoku, ale nevedú k možnej dezintegrácii. Prídavok síranu vápenatého ku granulovanej vysokopecnej troske neprodukuje expanzívny cement, ale pôsobí ako urýchľujúce činidlo pri tvorbe hydratovaných zložiek. V supersulfátovanom cemente netreba považovať vyššie percentá síranu vápenatého za nevhodnú zložku. Trikalciumsulfoalumináty, ktorých vznik podnecujú, prispievajú skôr k nárastu hydraulickej aktivity, než by boli príčinou dezintegrácie, ako je tomu v prípade portlandského a normálneho hutníckeho cementu.

K začiatočnému tuhnutiu a tvrdnutiu supersulfátovaného cementu sa pridružuje tvorba vysokosulfátovanej formy kalciumsulfoaluminátu z troskového komponentu a z pridaného síranu vápenatého. Prídavok portlandského cementu k sulfátovanému cementu je žiaduci kvôli tomu, aby sa nastavila správna alkalita, a aby sa umožnila tvorba ettringitu. Hlavnými hydratačnými produktmi sú mono – a trisulfohlinitanová, tobermoritu podobná fáza a alumína.

Supersulfátovaný cement sa kombinuje s väčším množstvom vody pri hydratácii, ako je tomu v prípade portlandského cementu. Zhoduje sa so špecifikáciami všetkých štandardných cementov súvisiacich s jemnosťou mletia. Považuje sa za nízkotepelný cement. Je použiteľný ako betón, malta pre murárske práce, alebo omietku, ako každý iný portlandský alebo hutnícky cement. Podmienky, ktoré by sa mali zohľadniť pri použití supersulfátovaného cementu sú identické s tými, ktoré zohľadňujú výber, miešanie a umiestnenie ostatných cementov.

Aby sa vylepšili hlinitokremičité spojivá, už predtým sa uvažovalo o ich aktivácii alkáliami a zvlášť s roztokom hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného.

Hlinitokremičité spojivá aktivované alkáliami (AAAS) sú cementačné materiály tvoriace sa pri reakcii jemnej siliky (dioxidu kremíka) a tuhej aluminy (oxidu hliníka) s roztokom alkálií alebo alkalických solí za účelom produkcie gélov a kryštalických zlúčením. Technológia

alkalickej aktivácie bola pôvodne vyvinutá v rokoch 1930 až 1940 Purdonom, ktorý objavil, že prídavok alkálií k troske poskytuje rýchlo tvrdnúce spojivo.

V protiklade so supersulfátovaným materiálom je možno použiť pestrú rôznorodosť materiálov (prírodný alebo kalcinovaný íl, troska, popolček, belitické sedimenty, skalné podložia, atď.) ako zdroje hlinitokremičitých materiálov. Rôzne roztoky alkálií je možné využiť na vyvolanie reakcií tvrdnutia (alkalické hydroxidy, silikáty, sulfáty a karbonáty, atď.). To znamená, že zdroje spojív typu AAAS sú takmer nevyčerpateľné.

Počas alkalickej aktivácie, hlinitokremičitany sú ovplyvňované vysokou koncentráciou OH iónov v zmesi. Zatiaľ čo pH>12 v cementovej paste portlandského alebo supersulfátovaného cementu, je spôsobené rozpustnosťou hydroxidu vápenatého, pH v systéme AAAS presahuje 13,5. Množstvo alkálií, ktoré vo všeobecnosti predstavuje 2 až 25 hmot. % alkálií (> 3 % $Na_2O$), závisí od alkality hlinitokremičitanu.

Reaktivita spojiva AAAS závisí na jeho chemickom a minerálnom zložení, na stupni zoskelnatenia a jemnosti mletia. Vo všeobecnosti spojivá typu AAAS môžu naštartovať tuhnutie v priebehu 15 minút a dosiahnuť rýchle tvrdnutie a dlhodobo získať vysoké pevnosti. Reakcia tuhnutia a proces tvrdnutie nie sú ešte celkom objasnené. Zo začiatku nastupujú s vylúhovaním alkálií a tvorbou hydrátovaných kremičitanov vápenatých zo skupiny tobermoritov s nízkou kryštalinitou. Vápenaté hlinitokremičitany začínajú kryštalizovať vytváraním zeolitu podobných produktov a následne alkalických zeolitov.

Hodnoty pevností v AAAS systéme sa prisúdili silným kryštalizačným kontaktom medzi zeolitmi a hydrátovanými kremičitanmi vápenatými. Hydraulická aktivita sa zvyšuje pri náraste dávok alkálií. Vzťah medzi hydraulickou aktivitou a množstvom alkálií, ako aj prítomnosťou zeolitov v hydratovaných produktoch preukázali, že alkálie pôsobia nielen ako jednoduché katalyzátory, zúčastňujú sa tiež reakcií tým istým spôsobom, ako vápno a gyps a sú relatívne silné v dôsledku silného vplyvu katiónov.

Boli zverejnené mnohé štúdie o aktivácii hlinitokremičitých materiáloch prostredníctvom alkálií a ich solí.

**Podstata vynálezu**

Predmetom predloženého vynálezu je aktivácia supersulfátovaných hlinitokremičitých spojív pri rozsiahlom obídení používania drahých chemikálií, akými sú roztoky hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného, zatiaľ čo sa súčasne získajú hodnoty pevností na úrovni štandardných spojív. Pri znížení obsahu OH iónov v zmesi, pH by sa malo znižovať na hodnoty zodpovedajúce hodnotám bežného supersulfátovaného cementu. Súčasne sa stáva použiteľným veľký počet rôznych začiatočných hlinitokremičitých produktov takých, že hlinitokremičitany je možné získať z lacných priemyselných zdrojov, ich miešaním, spekaním alebo tavením rozličných materiálov a zvlášť odpadových hmôt.

Aby sa vyriešil tento predmet vynálezu, aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo je v podstate charakterizované tým, že sa hlinitokremičitany vyberú zo skupiny pozostávajúcej z vysokopecnej trosky, ílu alebo slieňu (horniny bohatej na minerály použiteľné ako pôdne živiny) a priemyselných odpadov, ako sú popolčeky s tou podmienkou, že obsah $Al_2O_3$ je prinajmenej 5 hmot. %, pričom vysokopecná troska je prítomná v množstve najmenej 35 hmot. %, a že prach, íl, slieň a/alebo popolček je prítomný v množstve presahujúcom 5 hmot. %, a že prach z cementárskej sušiarne sa pridáva k zmesi ako aktivátor v množstve od 3 do 10 hmot. % a síran vápenatý sa používa v množstve presahujúcom 5 hmot. %. Použitím cementárskeho prachu zo sušiarne ako aktivátora, OH ióny môžu byť neutralizované a v dôsledku toho môže byť pH redukované. Prekvapujúco sa zistilo, že aktivácia pomocou prachu z cementárskej sušiarne je značne necitlivá voči voľbe vychodiacich produktov. Nad očakávanie akákoľvek granulovaná vysokopecná troska je použiteľná na výrobu nových aktivovaných supersulfátovaných spojív bez nutnosti ďalšieho sledovania chemického modulu alebo chemického pomeru. Naviac aktivácia trosky prostredníctvom slinku alebo portlandského cementu už nie je nevyhnutná na naštartovanie hydratačných reakcií. Napokon, sulfátovaná aktivácia produkuje ettringit so hlinitokremičitými materiálmi inak ako granulovaná troska. Hlinitokremičitan sa môže vytvárať pri priemyselnom spracovaní pomocou miešania, spekania alebo tavenia rozličných materiálov (ílu, slieňu, zeolitu, metakaolínu, „červeného bahna“, popolčeka, bahnitého belitického sedimentu, skalného podložia, atď.). Ak sa obmedzí množstvo vysokopecnej trosky pod 35 hmot. %, môže sa použiť väčšie množstvo úletového prachu z cementárskej sušiarne a popolčeka a pridať vyššie pomerné dávky vápenca. Pretože popolček obyčajne obsahuje $CaSO_4$, ďalšie prídavky $CaSO_4$ pre aktiváciu nie sú nutné.

V súlade s predloženým patentom hlinitokremičitany sa volia zo skupiny pozostávajúcej z vysokopecnej trosky a/alebo ílu a/alebo slieňu a/alebo sekundárnych priemyselných produktov s výhradou, že obsah $Al_2O_3$ je väčší ako 5 hmot. %. Ďalšími užitočnými zložkami sú zeolit a/alebo čadič a/alebo vápenec.

Je obzvlášť výhodné, ak sú íl alebo slieň použité po termickej aktivácii pomocou tepelného spracovania pri teplotách od 600 °C do 850 °C.

Zásadne aktivované hlinitokremičité spojivo by malo obsahovať 75 hmot. % hlinitokremičitanu, čím sa môže väčší podiel nahradiť konvenčnými vysokopecnými troskami alebo inými materiálmi a zvlášť odpadovými hmotami. Prednostné spojivo je preto charakterizované tak, že sume z obsahov vysokopecnej trosky, ílu, slieňu, zeolitu a popolčeka v ich zmesi sa nachádza medzi 75 a 90 hmot. %. Vysokopecná troska je prítomná v množstve väčšom ako 35 hmot. %.

Ako už bolo na začiatku uvedené, využitie OH iónov na aktiváciu sa dá obísť. Tam, kde sa dá preukázať alkalická aktivácia s jej dodatočnými výhodami, vyžadujú sa podstatne menšie množstvá alkalického hydroxidu, a ako dôsledok, alkalický hydroxid sa pridáva v úlohe alkalického aktivátora v menšom množstve ako 1 hmot. % a prednostne, menej ako 0,5 hmot. %.

Tuhnutie a vyhojenie vlastností v zhode s predloženým vynálezom sa dá ovplyvniť konvenčným spôsobom. Takže, v súhlase s preferovaným ďalším vývojom vynálezu, k zmesi sa pridávajú plastifikátory a/alebo superplastifikátory, ako sú naftalénsulfonát a/alebo kyselina citrónová a/alebo činidlá znižujúce obsah vody v množstvách 0,2 až 2 hmot. %.

Spojivo sa javí v súhlase s predloženým vynálezom zvlášť výhodné, ak je rozomleté na jemnosť podľa Blaineho prekračujúcu 3 500 $cm^2/g$.

Aktiváciu na zlepšenie začiatočnej pevnosti možno dosiahnuť s $Li_2SO_4$ alebo $ZrOCl_2$ pridávaním v množstvách 0,1 do 0,5 hmot. %.

**Príklad uskutočnenia vynálezu**

Celkovo vzaté, veľké prídavky síranu vápenatého a relatívne nepatrné množstvá aktivátora sa dajú aplikovať, čím sa získa cement, ktorý je veľmi podobný supersulfátovanému hutníckemu cementu a vyhovuje špecifikáciám všetkých štandardných cementov vo vzťahu k jemnosti mletia. Považuje sa za nízkoteplotný cement. Môže sa používať vo forme betónu, malty pre murárstvo alebo omietanie, podobne ako ktorékoľvek iné portlandské alebo hutnícke

cementy. Podmienky, ktoré je treba sledovať pri používaní supersulfátovaných hlinitokremičitých spojív v súhlase s predloženým vynálezom, sú identické s tými, ktoré sú určené pre výber, zmiešavanie a uplatnenie ostatných portlandských a miešaných cementov.

Aby sa pomlelo nové spojivo na jemnosť 3 500 $cm^2/g$ podľa Blaineho, malo by sa aplikovať medzimletie, primiešavanie alebo kombinácia mletia a premiešavania komponentov v odporúčaných pomeroch. Rôzne komponenty sa môžu vzájomne zmiešavať pri mletí hlinitokremičitanu alebo počas prípravy betónu.

Spracovateľnosť, uloženie, kompaktovanie a konečné charakteristiky založené na požiadavkách normálneho vodného súčiniteľa, bez ich náhleho poklesu, sú porovnateľné s charakteristikami normálneho betónu na báze portlandského alebo troskového cementu. Vnášanie prísad počas miešania jemnej malty, normálnej malty alebo betónu môžu vplývať veľmi blahodárne. Získa sa vyššia nepriepustnosť vody (nepremokavosť) a vyššie hodnoty pevností vo finálnom betóne s použitím menej vody pri danej plasticite. Použitie plastifikátorov, superplastifikátorov, činidiel, ktoré umožňujú značne redukovať hodnoty vodného súčiniteľa pri zachovaní dobrej spracovateľnosti.

Celkovo vzaté, značne prekvapujúcim bol poznatok, že prídavok prachu z cementárskej sušiarne k supersulfátovaným hlinitokremičitým spojivám poskytuje vynikajúce výsledky aktivácie, zatiaľ čo súčasne sa umožňuje disponovať s lacnými sekundárnymi materiálmi dostupnými v dostatočnom množstve. Testy ukázali, že už nepatrné množstvá cementového prachu zo sušiarne zavádzajú aktiváciu, pričom presný mechanizmus aktivácie ešte nebol doteraz objasnený.

Výroba cementu aktivovaného alkáliami nevyžaduje nijaké špeciálne zložky, ale využíva bežné alebo sekundárne surovinové materiály. To umožňuje používať veľkú rozmanitosť surovín, ako sú napr. prírodné produkty, sekundárne suroviny, priemyselné odpady, ako sú hlinitokremičitany ($Al_2O_3$ > 6 hmot. %). Na aktiváciu sa používajú odpadové suroviny, obzvlášť prach z cementárskej sušiarne. Akýkoľvek typ síranu vápenatého, ako je napr. prírodný a priemyselný odpadový sadrovec alebo anhydrit, dihydrát alebo bezvodé materiály, všetky sú použiteľné na prípravu sulfátu v novom spojive.

V nasledujúcej tabuľke sú zachytené v konkrétnej forme rozličné aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivá s udaním ich zloženia.

**Tabuľka:** Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivá

| | 1 hmot. % | 2 hmot. % | 3 hmot. % | 4 hmot. % | 5 hmot. % | 6 hmot. % | 7 hmot. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CKD | | 8 | 8 | 8 | 6.3 | 8 | 8 |
| KOH | 1.0 | | | | | | |
| BFS | 41,5 | 38 | 38 | 38 | 3,89 | 38 | 37,8 |
| $CaSO_4$ anhydrit | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Íl 1) | 41,5 | | | | | | |
| Slieň | | 38 | | | | | |
| Slieň | | | 38 | | | | |
| Čadič | | | | | | 38 | 38 |
| LS | | | | 38 | | | |
| Fa | | | | | 38.9 | | |
| Acce | | | | | 0.2 | | |
| Plastifikátor | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.7 | 1 | 1 |
| Malta (modifikované EN 196) 2 | | | | | | | |
| WIC pomer | 0,36 | 0,34 | 0,33 | 0,32 | 0,31 | 0,32 | 0,32 |
| 2D CS (MPa) | 8,7 | 29,1 | 17,3 | 27,8 | 15,8 | 26,3 | 37,23 |
| 28D CS (MPa) | 67,7 | 66,2 | 59,9 | 71,4 | 53,9 | 66,1 | 58,3 |

1) „Opalinus" íl, termicky aktivovaný 2 hod. pri 750 °C
2) Na produkciu toku 190-210 cm
CKD = cementový prach zo sušiarne
BFS = vysokopecná troska
FA = popolček
LS = vápenec

# PATENTOVÉ NÁROKY

1. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo obsahujúce hlinitokremičitany, síran vápenatý a aktivátor s obsahom solí alkalických kovov, vyznačujúce sa tým, že hlinitokremičitany sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z vysokopecnej trosky, ílu, slieňu a sekundárnych priemyselných surovín, ako sú popolčeky, s výhradou, že ich obsah $Al_2O_3$ je väčší ako 5 hmot. %, zatiaľ čo vysokopecná troska je prítomná v množstve väčšom ako 35 hmot. %, a že íl, slieň a/alebo popolček sú prítomné v množstve presahujúcom 5 hmot. %, a že prach z cementárskej sušiarne sa pridáva k zmesi ako aktivátor v množstve od 3 do 10 hmot. % a síran vápenatý sa používa v množstve presahujúcom 5 hmot. %.

2. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že obsahuje navyše zeolit a/alebo čadič a/alebo vápenec.

3. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 2, vyznačujúce sa tým, že íl alebo slieň sa použijú po termickej aktivácii pri tepelnom spracovaní pri teplotách od 600 °C do 850 °C.

4. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že súčet obsahov vysokopecnej trosky, ílu, slieňu, zeolitu a popolčeka sa nachádza v rozsahu 75 až 90 hmot. % zmesi.

5. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že sa alkalický hydroxid pridáva ako alkalický aktivátor v množstve menej ako 1 hmot. % a výhodne, menej ako 0,5 hmot. %.

6. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že plastifikátory a/alebo superplastifikátory sú naftalénsulfonát alebo citrónová kyselina, sa pridávajú do zmesi v množstve 0,2 až 2 hmot. %.

7. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že spojivo je rozmeľnené na jemnosť prevyšujúcu 3 500 $cm^2/g$ podľa Blaineho.

8. Aktivované supersulfátované hlinitokremičité spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že urýchľovače, ako $Li_2SO_4$ alebo $ZrOCl_2$ sa pridávajú v množstve 0,1 až 0,5 hmot. %.