

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 806

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 28/00 (2006.01)

C04B 14/10 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-779**
(22) Přihlášeno: **26.10.2010**
(40) Zveřejněno: **16.11.2011**
(Věstník č. 46/2011)
(47) Uděleno: **06.10.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.11.2011**
(Věstník č. 46/2011)

(56) Relevantní dokumenty:

DE 10129873 C1; EP 530902 A1; WO 2009005205 A1; CZ CZ20021011.

(73) Majitel patentu:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6,
CZ
České vysoké učení technické v Praze Fakulta stavební,
Praha 6, CZ

(72) Původce:

Škvára František Doc. RNDr. DrSc., Praha 4, CZ
Myšková Lenka, Trutnov, CZ
Šulc Rostislav Ing., Praha 4, CZ
Svoboda Pavel Doc. Ing. CSc., Praha 4, CZ
Šmilauer Vít Doc. Ing. Ph.D., Horoměřice, CZ
Vinšová Lenka Bc., Trutnov, CZ
Trypesová Denisa Bc., Dobrá Voda u Českých
Budějovic, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201, Praha
10, 10000

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy stavebních prvků na bázi
alumosilikátových polymerů**

(57) Anotace:

Při způsobu přípravy stavebních prvků na bázi
alumosilikátových polymerů ze směsi obsahující
alumosilikátovou látku vybranou ze skupiny tvořené
odpadním elektrářenským popilkem a/nebo tepelně
aktivovanou jílovitou látkou, alkalický aktivátor v koncentraci
5 až 12 % hmotn. Me_2O , vztaheno na hmotnost
alumosilikátové látky, kde Me je Na a/nebo K, ve formě
hydroxidu a záměsovou vodu v poměru voda/alumosilikátová
látko = 0,1 až 0,25, se tato směs po rozmíchání zhutní tlakem
5 až 35 MPa a ponechá se tvrdnutí při teplotě 15 až 90 °C.

CZ 302806 B6

Způsob přípravy stavebních prvků na bázi aluminosilikátových polymerů

Oblast techniky

5

Základní údaje o aluminosilikátových látkách (strusky) aktivovaných alkalickými sloučeninami nacházíme v literatuře např. v knize V. D. Gluchovskij: „Soil Silicates“, Kijev 1959, dále v Proceedings 1. a 2. International Conference „Alkaline Cements and Concretes“, Kijev 1994, 1999 a v řadě dalších. V těchto pracích jsou popsány směsi latentně hydraulických látek (zejména struska a dalších), kde je užít alkalický aktivátor ve formě vodního skla, Na_2CO_3 a NaOH .

10

Řada autorů (např. J. L. Provis, J. S. J. van Deventer: Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications, 2009, Davidovits J.: „Geopolymer“ 2009, Davidovits J.: „Geopolymers – inorganic polymeric new materials“, J. Therm. Anal. 37, p. 1633–1656, 1991, Davidovits J.: „Chemistry of geopolymeric systems, terminology“, Proc. Geopolymer Inter. Conf. (1999), Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lorenzen L.: The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic materials“, Part I, Miner. Eng. 10, 659–669 (1997), Part II, 12, 75–91 (1999)) předpokládají, že nejdůležitějším faktorem při alkalické aktivaci latentně hydraulických látek je poměr Si/Al resp. koncentrace alkálií či poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Při této aktivaci vznikají aluminosilikátové anorganické polymery, kdy do struktury $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_n$ vstupuje Al a vytváří se mechanismem přes roztok nová struktura $(\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si})_n$.

15

20

Dosavadní stav techniky

25

V US 5 084 102 je popsán cement, který obsahuje 20 až 60 % hmotn. mleté vysokopecní strusky s měrným povrchem 500 až 650 m^2/kg a 40 až 80 % hmotn. elektrárenského popílku a dále 2 % hmotn. mletého slínku portlandského cementu (vztaheno na směs strusky a popílku) a dále 2 až 12 % hmotn. křemičitanu sodného s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ až 2.

30

V US 5 601 643 je popsán cement na bázi elektrárenského popílku. Toto pojivo vhodné pro přípravu kaší, malt i betonů se skládá z popílku a 2 až 20 % hmotn. alkalického křemičitanu (počítáno jako Na_2O) s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,2$ až 0,75. Pojivo dosahuje vysokých pevností zejména po zpracování při teplotách 40 až 90 °C.

35

Ve WO 00/00447 je popsáno hydraulické aluminosilikátové pojivo, sestávající se z aluminosilikátů (vysokopecní struska, jíl, slín, popílek) s obsahem Al_2O_3 více než 5 % hmotn., úlet z cementářské rotační pece, alkalický aktivátor ve formě alkalického hydroxidu a CaSO_4 . V pojivu je přítomno vždy více než 34 % hmotn. strusky, více než 5 % hmotn. popílku, 3 až 10 % hmotn. alkalického aktivátoru a více než 5 % hmotn. CaSO_4 .

40

Ve WO 2005 019130 je popsáno složení geopolymerního s molárním poměrem oxidů: (a) $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$ až 6,5; (b) $\text{M}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,07$ až 0,20; (c) $\text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O} = 8,0$ až 19,0; (d) $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O} = 0,01$ až 0,2; a (e) $\text{M}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 = 0,5$ až 6,0 kde M je alkalický kov.

45

Ve WO 03078349 popisuje geopolymerní pojivo na bázi popílků určené pro výrobu kaší, malt a betonů či fixaci odpadů, obsahující 70 až 94 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 150 až 600 m^2/kg , 5 až 15 % hmotn. alkalického aktivátoru složeného ze směsi alkalického hydroxidu a alkalického křemičitanu, například vodního skla, kdy tento aktivátor obsahuje 5 až 15 % hmotn. Me_2O a má poměr $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ v rozmezí 0,6 až 1,5, kde Me je Na nebo K , a dále obsahuje 1 až 15 % hmotn. vápenaté sloučeniny jako je CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mletý vápenec, mletý sádrovec, mletý dolomitický vápenec, odpadní sádrovec z chemických výrob, odpadní sádrovec z odsiřovacích procesů, cementový recyklát z betonů. S výhodou vápenatá sloučenina má velikost částic 1 až 200 μm . Je výhodné, když popílek obsahuje více než 3 % hmotn. CaO , s výhodou více než 8 % hmotn. CaO . Lze použít směsi nízko-

50

55

vápenatého popílku s obsahem CaO nižším než 3 % hmotn. a vysokovápenatého popílku s obsahem CaO více než 3 % hmotn.

5 Z CZ 289735 je známo alkalicky aktivované pojivo na bázi latentně hydraulicky aktivních látek, určené pro výrobu kaší, malt a betonů tvrdnoucích při teplotách 15 až 95 °C, spočívající v tom, že sestává z 35 až 93 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 100 až 600 m²/kg, 2 až 50 % hmotn. minerální aktivní látky vybrané ze skupiny tvořené mletou granulovanou vysokopecní struskou s měrným povrchem 200 až 600 m²/kg, a/nebo mletým slínkem portlandského cementu s měrným povrchem 200 až 600 m²/kg, a/nebo přírodním a/nebo umělým pucolánem
10 a/nebo tepelně aktivovaným přírodním jílem, a 5 až 15 % hmotn. alkalického aktivátoru, jako je například směs sodného nebo draselného vodního skla a NaOH či KOH, vyjádřené jako % hmotn. Na₂O či K₂O, v němž je poměr SiO₂/Na₂O či K₂O = 0,4 až 1,0, popřípadě obsahuje dále až 10 % hmotn. směsného portlandského cementu, jako je struskoportlandský nebo vysokopecní cement.

15 Z CZ 291 443 je známa pojivová geopolymerní směs tvrdnoucí při teplotách 15 až 95 °C, určená pro výrobu kaší, malt a betonů sestávající z 35,01 až 93,90 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 100 až 600 m²/kg, 0 až 40 % hmotn. látky s měrným povrchem 200 až 600 m²/kg, vybrané ze skupiny tvořené mletým slínkem portlandského cementu, vysokopecní
20 granulovanou struskou, 5 až 15 % hmotn. alkalického aktivátoru, jako je směs sodného a/nebo draselného vodního skla a NaOH či KOH, vyjádřené jako % hmotn. Na₂O či K₂O, s poměrem SiO₂/Na₂O či K₂O je rovno 0,1 až 1,0, a 1,1 až 9,99 % hmotn. hlinité přísady obsahující nejméně 35 % hmotn. Al₂O₃ jako jsou např. hlinitany vápenaté, slínek hlinitanového cementu, gibbsit, boemit, bezvodý Al₂O₃, kalcinovaný nebo nekalcinovaný bauxit, hlinitý jíl, slín, hydroxid hlinitý,
25 slída, s výhodou má hlinitá přísada více než 50 % hmotn. částic menších než 60 mikrometrů.

Z CZ 301705 je znám popílkový beton bez obsahu cementu, který se vyrábí tak, že syntéza geopolymérů probíhá alkalickou aktivací směsí úletového popílku při teplotě v rozsahu 40 až 80 °C, s výhodou alkalickým aktivátorem roztoku vodního skla Na₂SiO₃ v množství 6 až 12 % sušiny na
30 hmotnost popílku a hydroxidu sodného NaOH v množství 4 až 8 % sušiny na hmotnost popílku. Pro zlepšení konzistence popílkového betonu lze přidat vodu až na celkový vodní součinitel voda v roztocích a voda přidaná, kde w je roven 0,45 až 0,6. Doba volného uložení po zamíchání popílkového betonu a následné tepelné aktivaci má pozitivní vliv na pevnost. Množstvím popílku ve vztahu ke kamenivu lze regulovat nejen konzistenci čerstvého popílkového betonu, ale i jeho
35 výslednou pevnost a odolnost proti agresivnímu prostředí.

V EP 1689691 a EP 1887065 jsou popsána složení geopolymerních směsí se zpracovatelností umožňující čerpání těchto směsí.

40 Tyto známé údaje o přípravě kaší, malt a betonů na bázi aluminosilikátových polymerů (geopolymerů) ukazují, že příprava těchto stavebních hmot byla vedena s cílem dosažení akceptabilní zpracovatelnosti pro standardní betonářskou technologii. Jedná se o přípravu hmot s vodním součinitelem v rozmezí w = 0,35 až 0,60. Vodní součinitel je v tomto případě míněn hmotnostní poměr záměsové vody ku výchozí aluminosilikátové látce (popílek, struska, metakaolín). Hmoty
45 podle známých údajů (uvedených výše) byly zpracovávány klasickým způsobem analogickým zpracováním betonu, tedy mícháním, litím, vibrací.

Na pevnost stavebních hmot (prvků) má dominantní vliv jeho pórovitost, kdy se snižující se pórovitostí silně stoupají pevnosti. Pórovitost je silně ovlivňována vodním součinitelem směsí, ze
50 kterých je stavební hmota (prvek) připraven.

Snížení vodního součinitele u alkalicky aktivovaných směsí popílku resp. metakaolinu použitím známých postupů tj. přísadou plastifikátorů je prakticky zanedbatelné. Naprostá většina povrchově aktivních látek (plastifikátorů) v silně alkalickém prostředí (pH vyšší než 13,5) ztrácí svoji
55 účinnost.

Problém přípravy alumosilikátových hmot s nízkým vodním součinitelem (pod 0,30) je standardními stavebními technologiemi prakticky nemožná.

- 5 Dosažení akceptabilních pevností u materiálů na bázi alumosilikátových polymerů (zejména je-li použit popílek jako surovina) vyžaduje alkalický aktivátor složený z hydroxidu a vodního skla. Je-li použit pouze alkalický hydroxid jako alkalický aktivátor, pak nárůst pevností je velmi pomalý a počáteční pevnosti jsou velmi nízké.

10

Podstata vynálezu

- Uvedený problém maximálního snížení vodního součinitele řeší způsob přípravy stavebních prvků na bázi alumosilikátových polymerů, kdy směs na výrobu stavebních prvků obsahující alumosilikátovou látku, vybranou ze skupiny tvořené odpadním elektrárenským popílkem a/nebo tepelně aktivovanými jílovitými látkami, například metakaolinem, dále alkalický aktivátor v koncentraci 5 až 12 % hmotn. Me_2O , vztaženo na hmotnost alumosilikátové látky, kde Me je Na a/nebo K, ve formě hydroxidu, záměsovou vodu v poměru voda/alumosilikátová látka = 0,1 až 0,25 a popřípadě plnivo pro výrobu malt a betonů, recyklovaná plniva či další pevné odpadní látky použitelné jako plnivo, se po rozmíchání zhutní tlakem 5 až 35 MPa a ponechá se tvrdnutí při teplotě 15 až 90 °C.

Zhutnění tlakem může být jednostranné nebo i dvoustranné, či opakované a lze ho docílit losováním nebo vibrolisováním.

25

Tímto postupem lze spolu s užitím alkalického aktivátoru připravit stavební prvky s vysokými pevnostmi.

- 30 Z rozsáhlých experimentálních prací na problematice alumosilikátových stavebních hmot (kaší, malt, betonů) vyplývá, že u hmot zhutněných tlakem (s vodním součinitelem pod 0,25) byl nalezen dosud nepopsaný poznatek, že pro dosažení vysokých počátečních pevností může alkalický aktivátor obsahovat pouze alkalický hydroxid a není nutná přítomnost vodního skla (křemičitanu).

- 35 Dále z těchto experimentů vyplývá, že při přípravě alumosilikátových hmot je nutné použít zhutňovací tlak nejméně 5 až 10 MPa, nejlépe tlak 25 až 35 MPa.

Při přípravě alumosilikátových materiálů bez zhutnění je nutný pro rozmíchání směsi ještě ohřev na teplotu 60 až 90 °C po dobu 4 až 24 hodin k dosažení akceptabilních pevností.

40

U vzorků připravených zhutněním lisováním není vždy ohřev nutný. Akceptabilní pevnosti jsou dosaženy v horizontu několika dnů.

- 45 Při přípravě alumosilikátových hmot bez zhutnění, je proces tvrdnutí při teplotách 20 až 25 °C natolik pomalý, že akceptabilní pevnosti jsou dosaženy teprve po 14 až 21 dnech.

- Při přípravě stavebních prvků na bázi alumosilikátových polymerů lisováním je možné použití jak standardních plniv do malt a betonů (standardního kameniva), tak i odpadních (recyklovaných) látek, jako jsou betonové, cihelné či jiné recykláty nebo pevné anorganické látky použitelné jako plniva. Je možné použít i některé organické látky, např. papír, odpadní vlákna apod.

50

Tyto poznatky nebyly dosud publikovány a nejsou odvoditelné ze stávajícího stavu techniky.

- 55 Způsob stavebních prvků na bázi alumosilikátových polymerů lisováním spočívá v relativně jednoduché technologii.

Příklady provedení

Příklad 1

5

Z odpadního elektrářenského popílku byla připravena lisováním válcová tělesa. Popílek byl promícháván za současného přidávání roztoku NaOH, kdy obsah Na_2O ve směsi byl 7 % hmotn. Vodní součinitel byl 0,175. Při lisování byl použit tlak v rozmezí 5 až 30 MPa. Válcová tělesa byla po lisování umístěna do prostředí s teplotou 80 °C po dobu 12 hodin. Pevnosti válcových těles byla po 24 hodinách od přípravy v rozmezí 25 až 45 MPa.

10

Příklad 2

15

Z odpadního elektrářenského popílku byla připravena lisováním válcová tělesa. Popílek byl promícháván za současného přidávání roztoku NaOH, kdy obsah Na_2O ve směsi byl 9,5 % hmotn. Vodní součinitel byl 0,185. Při lisování byl použit tlak 28 MPa. Válcová tělesa byla po lisování umístěna do prostředí s teplotou 20 až 80 °C. Pevnosti v tlaku jsou uvedeny v následující tabulce

T [°C]	čas	σ [MPa]
80	12,5 h	60
70	9 h	45
65	10 h	36
60	8,5 h	25
55	8 h	5
20	3 -7 d	5-7
	40	
20	dnů	25

20

Kontrolní experiment podle známého způsobu přípravy alumosilikátových polymerů:

25

Z odpadního elektrářenského popílku byla připravena hmota s dobrou zpracovatelností. Vodní součinitel byl 0,35 pro dosažení akceptabilní zpracovatelnosti. Z této hmoty (kaše) byla připravena válcová tělesa. Popílek byl promícháván za současného přidávání roztoku NaOH, kdy obsah Na_2O ve směsi byl 9,5 % hmotn. Válcová tělesa byla po lisování umístěna do prostředí s teplotou 20 až 80 °C.

30

Pevnosti v tlaku jsou uvedeny v následující tabulce

T [°C]	čas	σ [MPa]
80	12,5 h	40
70	9 h	21
60	10 h	19
20	15-17 dnů	5-7
20	40 dnů	18

Z těchto údajů vyplývá, že postupem podle vynálezu lze připravit aluminosilikátové hmoty s výrazně vyšší pevností v kratším čase.

5

Stavební prvky připravené podle vynálezu jsou srovnatelné v mechanických vlastnostech se stavebními prvky připravenými ze standardního portlandského cementu. Standardní portlandský cement dosahuje podle předpisů EN pevností v tlaku po 2 dnech 10 až 30 MPa (třída 32,5 až třída 52,5) a po 28 dnech 32,5 až 62,5 MPa. Tyto pevnosti jsou dosaženy při tvrdnutí při teplotě 22 až 25 °C. Tyto pevnosti jsou dosahovány na cementových maltách (s křemenným pískem) se zpracovatelností, která umožňuje přípravu zkušebních těles za použití krátkodobé vibrace. Tento postup neumožňuje přípravu hmot s nízkým vodním součinitelem (cca pod 0,3 až 0,35).

10

Pro přípravu prvků (na bázi portlandského cementu) s vyššími pevnostmi a nižším vodním součinitelem se používá vibrolisování často spojené s následným hydrotermálním postupem. Pro betonové kanalizační šachty a studny se vyžaduje beton s pevnostmi v tlaku 35 až 45 MPa, pro poklopy kanalizačních šachet, pro betonové žlaby a betonové zdíci tvárnice beton s pevnostmi 25 až 30 MPa, pro zámkové dlažby pak beton s pevností 40 až 50 MPa.

15

Při postupu podle vynálezu (po temperování na teploty 60 až 90 °C po dobu několika hodin) lze dosáhnout pevností prvků ve srovnání se standardním portlandským cementem i po 1 dni od přípravy.

20

Při přípravě prvků podle vynálezu navíc odpadá hydrotermální postup, stačí v optimálním případě jen krátkodobý ohřev (prakticky v sušárně).

25

Příklad 3

Z odpadního elektrárenského popílku byla připravena lisováním válcová tělesa. Popílek byl promícháván za současného přidávání roztoku NaOH, kdy obsah Na_2O ve směsi byl v rozmezí 3 až 10 % hmotn. Při lisování byl použit tlak 29 MPa. Válcová tělesa byla po lisování umístěna do prostředí s teplotou 80 °C po dobu 8 hodin. Pevnosti v tlaku jsou uvedeny v následující tabulce:

30

%Na ₂ O	w	σ [MPa]
3	0,20	5
5	0,19	19
7	0,20	35
10	0,19	60

Pokud byl alkalický aktivátor doplněn (při stejném obsahu Na₂O) sodným vodním sklem byly pevnosti v tlaku při stejných podmínkách přípravy o 10 až 15 % nižší.

Příklad 4

Z odpadního popílku byla připravena lisováním válcová tělesa, kdy jako alkalický aktivátor byl použit KOH. Pevnosti v tlaku po přípravě byly v rozmezí 10 až 35 MPa.

Příklad 5

Z odpadního elektrářenského popílku byla připravena lisováním tělesa o rozměru 3x10x7 cm. Při přípravě byl smíšen popílek s recyklovaným odpadním kamenivem o zrnitosti 0 až 4 mm. Při lisování byl použit tlak 25 MPa. Obsah Na₂O ve směsi (počítáno na hmotnost popílku) byl 10 % hmotn. Vylisovaná tělesa byla uložena po dobu 10 hodin při teplotě 85 °C. Pevnost v tlaku byla 25 MPa.

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný ve stavebnictví a v odpadovém hospodářství, zejména v energetice.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy stavebních prvků na bázi aluminosilikátových polymerů ze směsi obsahující aluminosilikátovou látku vybranou ze skupiny tvořené odpadním elektrářenským popílkem a/nebo tepelně aktivovanou jílovitou látkou, alkalický aktivátor v koncentraci 5 až 12 % hmotn. Me₂O, vztaheno na hmotnost aluminosilikátové látky, kde Me je Na a/nebo K, ve formě hydroxidu a zá-
měsovou vodou v poměru voda/aluminosilikátová látka = 0,1 až 0,25, **vyznačující se tím**, že se tato směs po rozmíchání zhutní tlakem 5 až 35 MPa a ponechá se tvrdnutí při teplotě 15 až 90 °C.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že směs dále obsahuje plnivo pro výrobu malt a betonů, recyklovaná plniva či další pevné odpadní látky použitelné jako plnivo.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se stavební směs zhutní tlakem jednostranně.

4. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se stavební směs zhutní tlakem dvoustranně.

5 5. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se stavební směs zhutní tlakem opakovaně.

10 6. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se stavební směs zhutní tlakem za současné vibrace.

15

Konec dokumentu
