

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4831

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **30.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98890191**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/IB99/01218**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/00447**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 7/32

(71) Přihlašovatel:

**INTERNATIONAL MINERAL TECHNOLOGY AG,
Fribourg, CH;**

(72) Původce:

Ko Suz-Chung, Lenzburg, CH;

(74) Zástupce:

Malůšek Jiří Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Alkalické aktivované supersulfátové pojivo

(57) Anotace:

Aktivované aluminosilikátové pojivo obsahuje aluminosilikáty, síran vápenatý a aktivátor obsahující soli alkalických kovů, přičemž aluminosilikáty jsou vybrány ze skupiny materiálů jako je vysokopeční struska, jíl, vápenatý jíl a vedlejší průmyslové produkty jako je popílek s podmínkou, že obsah Al_2O_3 je větší než 5 % hmotnostních, přičemž vysokopeční strusky je více než 35 % hmotnostních a jílu, vápenného jílu a/nebo popílku je více než 5 % hmotnostních, přičemž přídavek vypáleného cementového prášku jako aktivátoru do směsi je od 3 do 10 % hmotnostních a dále je přítomen jako aktivátor síran vápenatý v množství alespoň 5 % hmotnostních.

CZ 2000 - 4831 A3

Alkalické aktivované supersulfátové pojivo

Oblast techniky

Vynález se týká alkalického aktivovaného supersulfátového pojiva obsahujícího aluminosilikáty, síran vápenatý a aktivátor obsahující soli alkalických kovů.

Dosavadní stav techniky

Složení a zpracovávání superfosfátového metalurgického cementu je založeno na přidávání síranu vápenatého do cementu. Pole regulí ISO je supersulfátový cement definován jako směs alespoň 75 % hmotnostních rozdrčené granulované vysokopecní strusky s velkým přídavkem síranu vápenatého (> 5 % hmotnostních SO_3) a maximálně 5% hmotnostních hydroxidu vápenatého, slínku z portlandského cementu nebo portlandského cementu.

Aby se vyrobil supersulfátový cement, musí granulovaná vysokopecní struska obsahovat alespoň 13% hmotnostních Al_2O_3 a odpovídat formuli $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 > 1,6$ podle německé normy. Podle Keila je výhodné, když je 15 až 20 % hmotnostních aluminové strusky s minimálním modulem $(\text{CaO} + \text{CaS} + 0,5 \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 + \text{MnO} (> 1,8$. Podle Blondiaua musí být poměr $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ mezi 1,45 a 1,54 a poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ mezi 1,8 a 1,9.

Hydroxid vápenatý, slínek nebo cement se přidává aby se zvýšilo pH v cementové pastě a aby se usnadnilo rozpouštění kysličníku hlinitého v kapalně fázi během hydratace cementu. Vytvrzení superfosfátového metalurgického cementu lze dosáhnout bez jakýchkoliv chemických přídavků nebo speciálního zpracování.

V běžném portlandském nebo metalurgickém cementu, kde se hydratace provádí v kapalně fázi bez přítomnosti kysličníku hlinitého v roztoku je obsah síranu vápenatého omezen na malé procento aby se zabránilo možné vnitřní disintegraci v důsledku vytvoření sulfoaluminátu vápníku (Candlotovo bacilli) jakožto výsledku toho, že v roztoku není kysličník hlinitý. V takových cementech se dominantní vliv síranu vápenatého projeví v retardačním efektu během tvrdnutí. Bazicitu aluminátů hydroxidu vápenatého stejně jako nerozpustnost kysličníku hlinitého obsaženého v aluminátech závisí na koncentraci vápníku v kapalně fázi cementu během hydratace a nezáleží na tom, zdali alumináty hydroxidu vápenatého jsou přítomny v tuhoucím cementu v krystalické nebo amorfni podobě. Koncentrace vápníku i kapalně fázi

určuje typ vlivu síranu vápenatého na dobu tvrdnutí a maximální množství síranu vápenatého, který může být přítomen v cementu aniž by se zvyšovala vnitřní dezintegrace v důsledku zpožděné tvorby trikalcium sulfoaluminátu.

U supersulfátového metalurgického cementu je koncentrace vápna v kapalné fázi pod limitem nerozpustitelnosti kysličníku hlinitého. Větší přídavky síranu vápenatého za účelem aktivace reakcí ve vysokopecní strusce určuje tvorbu trikalcium sulfoaluminátu s velkou hydraulickou aktivitou založenou na vápně a kysličníku hlinitém v roztoku, aniž by se zvyšovalo nebezpečí možné dezintegrace. Přídavek síranu vápenatého do granulované vysokopecní strusky nevytvoří expanzivní cement ale působí jako urychlovač při tvorbě hydratačních složek. V supersulfátovém cementu není větší procento síranu vápenatého považováno za nevhodný jev. Trikalcium sulfoalumináty, jejichž tvorby je příčinou, spíše podporují hydratační aktivitu než by způsobovali dezintegraci tak jak je tomu u portlandského cementu a normálního metalurgického cementu.

Počáteční tuhnutí a vytvrzování supersulfátového cementu je spojeno s tvorbou vysoce sulfátové formy sulfoaluminátu vápníku ze složek strusky a ze síranu vápenatého. Přídavek portlandského cementu do cementu je nutný, aby se urovnala správná alkaličnost k umožnění tvorby trikalcium sulfoaluminátů. Hlavní hydratační produkty jsou mono a trisulfoaluminátová a tobermoritová fáze a alumina.

Supersulfátový cement se kombinuje s větším množstvím vody k hydrataci než portlandský cement. To vyhovuje všem standardním cementům co se týče jemnosti mletí. Takový cement je považován za nízko žárovzdorný cement. Při použití supersulfátového cementu byly všechny podmínky, které jinak rozhodují o tom jaký druh cementu se použije, stejné.

Aby se zlepšily aluminosilikátová pojiva, uvažovalo se už dříve o tom, že by se tyto aktivovaly pomocí alkálií a zvláště sodného louhu nebo roztoku žíravého uhličitanu draselného.

Alkalicky aktivovaná aluminosilikátová pojiva (AAP) jsou cementovým materiálem vytvořeným reakcí jemného oxidu křemičitého a pevných částí kysličníku hlinitého nebo solí kysličníku hlinitého za účelem vyprodukování gelů a krystalických složek. Technologie aktivace pomocí kysličníku hlinitého byla vyvinuta už v letech 1930 až 1940 Purdonem, který zjistil, že přídavek kysličníku hlinitého do strusky působí jako rychle tvrdnoucí pojivo.

Na rozdíl od supersulátového cementu existuje mnoho materiálů (přírodní nebo vápenatý jíl, struska, popílek, belitové kaly, žula a pod.) které lze použít jako zdrojů aluminosilikátových materiálů. Cizí alkalické roztoky mohou být používány k vyvolání vytvrzovacích reakcí (alkalické hydroxidy, silikáty, sulfáty a karbonáty a pod). to znamená, že zdroje alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv jsou téměř neomezené.

Během alkalické aktivace jsou aluminosilikáty ovlivněny vysokou koncentrací OH ionů ve směsi. Zatímco $\text{pH} > 12$ u portlandského cementu nebo supersulfátové cementové pasty se zajistí rozpouštěním hydroxidu vápeníku, pH u alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv převyšuje 13,5. Množství kyslíčnicku hlinitého, který je obvykle 2 až 25% hmotnostních ($> 3\%$ hmotnostních Na_2O) závisí na aluminosilikátové alkaličnosti.

Reaktivita alkalických aktivovaných aluminosilikátových pojiv závisí na chemickém a minerálním složení, stupni vitrifikace a jemnosti mletí. Obecně, alkalicky aktivovaná aluminosilikátová pojiva mohou začít tvrdnout během 15 minut a mají rychlý průběh tvrdnutí a dlouhodobě vysokou pevnost. Průběh tvrdnutí a vytvrzování není ještě zcela popsán. Začíná to vyluhováním kyslíčnicku hlinitého a tvorbou měkkých krystalů hydrosilikátů vápníku z tobermoritové skupiny. Aluminosilikáty vápníku začínají krystalizovat a vytvářet zeolitové produkty a následně zeolity kyslíčnicku hlinitého.

Pevnostní vlastnosti alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv přispívají k velkému krystalizačnímu kontaktu mezi zeolity a hydrosilikáty vápníku. Hydraulická aktivita se zvýší zvyšováním dávek kyslíčnicku hlinitého. Poměr mezi hydraulickou aktivitou a množstvím kyslíčnicku hlinitého stejně jako přítomnost zeolitů v hydratačním produktu potvrdila, že kyslíčnick hlinitý nepůsobí pouze jako katalyzátor, ale že se účastní reakcí stejně jako vápno a sádra a působí relativně silně díky silnému louhovacímu vlivu.

Z literatury je známo mnoho pojednání o aktivaci aluminosilikátových materiálů s alkaliny a jejich solemi.

Cílem vynálezu je představit alkalicky aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo aniž by bylo nutno použít drahých chemikálií jako jsou např. sodný louh nebo roztok žíravého uhličitánu draselného, ale aby se zároveň zajistili dobré pevnostní vlastnosti standardních pojiv. Snížením vysokou koncentrace OH ionů ve směsi se sníží na úroveň jaká je běžná u supersulfátového cementu.

Zároveň se na začátku procesu dá využít mnoho různých aluminosilikátových produktů, které se dají získávat z levných průmyslových zdrojů mícháním, slinováním nebo mletím zvláště průmyslových odpadů.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje do značné míry aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že aluminosilikáty jsou vybrány ze skupiny materiálů jako je vysokopecní struska, jíl, vápenatý jíl a vedlejší průmyslové produkty jako je popílek s podmínkou, že obsah Al_2O_3 je větší než 5 % hmotnostních, přičemž vysokopecní strusky je více než 35 % hmotnostních a jílu, vápenného jílu a/nebo popílku je více než 5 % hmotnostních, přičemž přídavek vypáleného cementového prášku jako aktivátoru do směsi je od 3 do 10 % hmotnostních a dále je přítomen jako aktivátor síran vápenatý v množství alespoň 5 % hmotnostních. Použitím cementového prášku jako aktivátoru je možno vyloučit OH ion a tím snížit i pH. Ukázalo se, že při aktivaci použitím vypáleného cementového prášku není důležitý výběr vsázkových surovin. S překvapením se zjistilo, že je možno použít jakoukoliv granulovanou vysokopecní strusku k výrobě nových aktivovaných supersulfátových pojiv a není třeba více sledovat chemický modus nebo poměr. Nadto, k nastartování hydratačních reakcí již není nutná aktivace strusky slínkem nebo portlandským cementem. A konečně, sulfátová aktivace produkuje trikalcium sulfoaluminát s jiným složením aluminosilikátových materiálů než je tomu u strusky. Aluminosilikáty mohou být vyráběny průmyslově mícháním, slinováním nebo mletím různých materiálů, jako jsou přírodní nebo vápenatý jíl, zeolit, matakaolin, červené kaly, struska, popílek, belitové kaly, žula a pod.). a jejich přídavek v množství alespoň 3 % hmotnostních snižuje výskyt mikrotrhlin v betonu.

Ve výhodném provedení pojivo navíc obsahuje zeolity a/nebo čedič a/nebo vápenec.

V jiném výhodném provedení je jíl nebo vápenný jíl po termální aktivaci za teplot 600 až 850 °C.

V dalším výhodném provedení je součet obsahů vysokopecní strusky, jílu, vápenného jílu, zeolitu a popílku mezi 75 až 90 % hmotnostními ve směsi. Hlavní podíl má struska nebo jiný průmyslový odpad, vždy však v množství převyšujícím 35 % hmotnostních.

V dalším výhodném provedení obsahuje přídavek alkalického hydroxidu jako alkalického aktivátoru v množství nanejvýš 1 % hmotnostní, s výhodou méně než 0,5 % hmotnostních. Jak již bylo zmíněno výše použití OH iontů pro aktivaci může být vynecháno. Přídavek malého množství alkalického hydroxidu nese sebou výhody.

V jiném výhodném provedení obsahuje přídavek naftalensulfonátu a/nebo kyseliny citrónové jako plastifikátorů či superplastifikátorů a to v množství 0,2 až 2 % hmotnostní ve směsi. Takto lze ovlivňovat tvrdnutí a vytvrzování pojiva.

V dalším výhodném provedení je jemnost pojiva vyšší než $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ podle Blaina.

V jiném výhodném provedení obsahuje přídavek Li_2SO_4 nebo ZrOCl_2 jako urychlovač a to v množství 0,1 až 0,5 % hmotnostních.

Příklad použití vynálezu

Celkově lze říci, že lze použít velké přídavky síranu vápenatého a relativně malá množství aktivátoru, přičemž vzniklý cement je velmi podobný supersulfátovému metalurgickému cementu a odpovídá vlastnostmi standardnímu cementu, co se týče jemnosti mletí. Tento cement je považován za nízko žárovzdorný cement. Lze ho používat do betonu, do malty na vyzdívání, jako injektážní maltu apod. jako se používá portlandský nebo metalurgický cement. Zkoušky ukázaly že použitím aluminosilikátových pojiv podle vynálezu se dosahují stejné parametry staveb jako při použití portlandského nebo metalurgického cementu.

Aby bylo možno pomlít pojivo na jemnost vyšší než $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ podle Blaina je dobré použít předběžného rozemletí, mísení nebo kombinaci mletí a mísení složek v doporučených poměrech. Během aluminosilikátového mletí nebo přípravy betonu mohou být míchány různé složky.

Zpracovatelnost, kompaktnost a celková charakteristika je při normálních množstvích vody u takového cementu stejná jako u cementu portlandského či metalurgického. Přidávání přísad během míchání betonu, malty či injektážní malty se projevilo jako velmi výhodné. Důsledkem je větší nepropustnost a pevnostní vlastnosti u betonu s menší spotřebou vody při dané plasticitě. Použití plastifikátorů, superplastifikátorů, činidel snižujících spotřebu vody snižuje poměr voda/pojivo při zachování dobré zpracovatelnosti.

Celkově lze říci, že bylo velmi překvapivé, že přídavek vypáleného cementového prášku do supersulfátového aluminosilikátového pojiva způsobuje

výbornou aktivaci při současné možnosti použití poměrně levných odpadních materiálů v dostatečných množstvích. Testy ukázaly že dokonce i malé množství vypáleného cementového prášku způsobuje aktivaci i když přesný mechanismus této aktivace nebyl ještě zcela přesně zjištěn.

Výroba alkalicky aktivovaného supersulfátového cementu nevyžaduje žádné zvlášť upravené vstupní suroviny, ale používá se běžný odpadní materiál. Tak je možno používat velkou škálu odpadních materiálů ať už přírodních materiálů, vedlejších produktů nebo průmyslového odpadu jako jsou aluminosilikáty ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 6\%$ hmotnostních). Pro aktivaci se používají odpadní suroviny a zvláště vypálený cementový prášek. V novém pojivu lze použít k přípravě sulfátu i jakýkoliv typ síranu vápenatého jako např. přírodní nebo průmyslový odpad, použitou sádku nebo anhydrid, dihydrát nebo anhydridní materiál.

Příklad

Následující tabulka představuje příkladná složení různých vzorků aktivovaného supersulfátového aminosilikátového pojiva podle vynálezu a jejich srovnání

vzorek	1	2	3	4	5	6	7
	(v % hmotnostních)						
Cementový prášek	8	8	8	6,3	8	8	
Alkalický hydroxid	1,0						
Vysokopeční struska	41,5	38	38	38	38,9	38	37,8
CaSO_4 anhydrid	15	15	15	15	15	15	15
Jíl*	41,5						
Vápenný jíl*		38					
Vápenný jíl			38				
Čedič					38	38	
Vápenec				38			
Popílek					38,9		
Urychlovač					0,2		0,2
Plastifikátor	1	1	1	1	0,7	1	1
Malta**(poměr voda/cement)	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

*tepelně aktivováno při 750 °C po dobu 2 hodin

**tekutost 190 – 210 cm

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo obsahující aluminosilikáty, síran vápenatý a aktivátor obsahující soli alkalických kovů, **vyznačující se tím, že** aluminosilikáty jsou vybrány ze skupiny materiálů jako je vysokopeční struska, jíl, vápenatý jíl a vedlejší průmyslové produkty jako je popílek s podmínkou, že obsah Al_2O_3 je větší než 5 % hmotnostních, přičemž vysokopeční strusky je více než 35 % hmotnostních a jílu, vápenného jílu a/nebo popílku je více než 5 % hmotnostních, přičemž přídavek vypáleného cementového prášku jako aktivátoru do směsi je od 3 do 10 % hmotnostních a dále je přítomen jako aktivátor síran vápenatý v množství alespoň 5 % hmotnostních.
2. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** navíc obsahuje zeolity a/nebo čedič a/nebo vápenec.
3. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** jíl nebo vápenný jíl je po termální aktivaci za teplot 600 až 850 °C.
4. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** součet obsahů vysokopeční strusky, jílu, vápenného jílu, zeolitu a popílku je mezi 75 až 90 % hmotnostními ve směsi.
5. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** obsahuje přídavek alkalického hydroxidu jako alkalického aktivátoru v množství nanejvýš 1 % hmotnostní, s výhodou méně než 0,5 % hmotnostních.
6. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** obsahuje přídavek naftalensulfonátu a/nebo kyseliny citrónové jako plastifikátorů či superplastifikátorů a to v množství 0,2 až 2 % hmotnostní ve směsi.

7. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** jemnost pojiva je vyšší než $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ podle Blaina.
8. Aktivované supersulfátové aluminosilikátové pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** obsahuje přídavek Li_2SO_4 nebo ZrOCl_2 jako urychlovač a to v množství 0,1 až 0,5 % hmotnostních.