

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 443

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2000 - 3781

(22) Přihlášeno: 12.10.2000

(40) Zveřejněno: 12.06.2002

(Věstník č. 6/2002)

(47) Uděleno: 10.01.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.03.2003
(Věstník č. 3/2003)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. C1. ⁷:

C 04 B 28/06

C 04 B 22/06

/(C 04 B 28/06, C 04 B 18:14, C 04
B 28/06, C 04 B 18:06)

(73) Majitel patentu:

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ,
Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Škvára František Doc. RNDr. DrSc., Praha, CZ;
Allahverdi Ali Dipl. Ing., Praha, CZ;

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

Pojivová geopolymerní směs

(57) Anotace:

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 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, slída, s výhodou má hlinitá přísada více než 50 % hmotn. částic menších než 60 μm.

CZ 291443 B6

Pojivová geopolymerní směs

Oblast techniky

5

Vynález se týká pojivové geopolymerní směsi, tvrdnoucí při teplotách 15 až 95 °C, určené pro výrobu kaší, malt a betonů, sestávající z 35 až 93,99 hmotn. % elektrárenského popílku s měrným povrchem 100 až 600 m²/kg,

10

0 až 50 hmotn. % hydraulicky aktivní látky s měrným povrchem 200 až 600 m²/kg, např. mletého slínku portlandského cementu, vysokopecní granulované strusky,

5 až 15 hmotn. % alkalického aktivátoru, jako je např. směs sodného a/nebo draselného vodního skla na NaOH či KOH, vyjádřené jako % Na₂O, s poměrem SiO₂/Na₂O = 0.1 až 1.0,

15

a 1 až 20 % hlinité přísady.

Dosavadní stav techniky

20

Latentně hydraulicky aktivní látky, jako je granulovaná vysokopecní struska, elektrárenský popílek, přírodní nebo umělé pucolány, jsou součástí směsných portlandských cementů. Tyto látky se aktivně účastní procesu hydratace portlandského cementu, kdy aktivující látkou je především Ca(OH)₂, jenž vzniká při hydrataci slínkových minerálů. Hydraulicky aktivní látky jsou však schopné i za nepřítomnosti Ca(OH)₂ vytvářet hydráty, které poskytují hmoty s měřitelnými mechanickými vlastnostmi. Takovými aktivátory latentně hydraulických látek jsou některé alkalické sloučeniny, jako je např. Na₂CO₃, NaOH nebo Na₂SiO₃.

25

Základní údaje o těchto pojivech, „struskoalkalických cementech“, nacházíme v literatuře např. v knize V. D. Gluchovskij: „Soil Silicates“, Kijev 1959, dále v Proceedings 1. International Conference „Alkaline Cements and Concretes“, Kijev 1994 a řadě dalších. V těchto pracích jsou popsány směsi latentně hydraulických látek (zejména strusek a dalších), kde je užit alkalický aktivátor ve formě vodního skla, Na₂CO₃ a NaOH.

30

Ve spisu US 4 410 365 je popsáno pojivo na bázi mleté granulované vysokopecní strusky a alkalického aktivátoru, např. NaOH, Na₂SO₄.

35

V US 4 303 912 je popsáno alkalické pojivo s nízkým vodním součinitelem, vhodné pro přípravu kaší, malt a betonů. Pojivo se skládá nejméně z 50 % hmotn. hydraulického materiálu, jako je struska nebo technický či přírodní pucolán, a mající měrný povrch nejméně 400 m²/kg. Pojivo dále obsahuje 0,1 až 5 % hmotn. plastifikátoru a 0,5 až 8 % hmotn. NaOH nebo Na₂CO₃.

40

V US 5 076 851 je popsán směsný bezsádrovcový portlandský cement obsahující 60 až 96,7 % hmotn. mletého slínku portlandského cementu s měrným povrchem 350 až 550 m²/kg a 3 až 40 % hmotn. mleté hydraulické látky, jako je vysokopecní granulovaná struska, popílek a další. Pojivo obsahuje dále 0,1 až 3 % hmotn. plastifikátoru a 0,5 až 6 % hmotn. Na₂CO₃, NaOH nebo NaHCO₃.

45

V US 084 102 je popsán cement, který obsahuje 20 až 60 % hmotn. mleté vysokopecní strusky s měrným povrchem 500 až 650 m²/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 SiO₂/Na₂O je rovno 1 až 2.

50

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

55

(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 hydrotermálním zpracování při teplotách 40 až 90°C .

5 V US 5 482 549 je popsán cement sestávající z mleté vysokopecní strusky s měrným povrchem 500 až $700\text{ m}^2/\text{kg}$ a mletého elektrárenského popílku s měrným povrchem 500 až $750\text{ m}^2/\text{kg}$ v poměru $20 : 80$ až $70 : 30$ hm. dílů a dále obsahující nejméně 2% hmotn. mletého slínku portlandského cementu a 2 až 12% hmotn. křemičitanu sodného.

10 Dále z US 5 624 489 je známo složení přísady pro úpravu složení hlinitanového cementu. Přísada efektivním způsobem zabráňuje nebo omezuje nebezpečnou konverzi hexagonálních hydrátů hlinitanů vápenatých na kubickou formu v zatvrdlých hmotách cementů. Tato přísada obsahuje 80 až 90% hmotn. křemičité pucolánové látky a 1 až 20% hmotn. anorganické sodné nebo draselné soli.

15 Dosavadní známá řešení pojiv na bázi alkalických aktivovaných popílků mají nevýhodu v nízkých pevnostech. Tato nevýhoda je řešena použitím hydrotermálních postupů při tvrdnutí. Vyšších pevností lze dosáhnout jen při užití popílků s vyšším obsahem CaO (popílků (třídy) C podle klasifikace ASTM). Při užití běžných křemičitých popílků s nízkým obsahem CaO (třídy) F podle ASTM klasifikace) a při užití známých postupů je dosahováno jen velmi nízkých pevností
20 a to i při použití hydrotermálních postupů.

Podstata vynálezu

25 Postup podle vynálezu odstraňuje problém nízkých počátečních pevností a nutnosti použití hydrotermálních postupů.

Pojivová geopolymerní směs tvrdnoucí při teplotách 15 až 95°C , určená pro výrobu kaší, malt a betonů sestávající z

30 $35,01$ až $93,90\%$ hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 100 až $600\text{ m}^2/\text{kg}$,

0 až 40% hmotn. látky s měrným povrchem 200 až $600\text{ m}^2/\text{kg}$, vybrané ze skupiny tvořené mletým slínkem portlandského cementu, vysokopecní granulovanou struskou, 5 až 15% hmotn.
35 alkalického aktivátoru, jako je například směs sodného a/nebo draselného vodního skla a NaOH či KOH , vyjádřené jako $\%$ hmotn. Na_2O , respektive K_2O s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, respektive $\text{K}_2\text{O} = 0,1$ až $1,0$, a hlinité přísady,

40 spočívá podle vynálezu v tom, že obsahuje $1,1$ až $9,99\%$ hmotn. hlinité přísady obsahující nejméně 35% hmotn. Al_2O_3 , jako jsou například hlinitany vápenaté, slínek hlinitanového cementu, gibbsit, boemit, bezvodý Al_2O_3 , kalcinovaný nebo nekalcinovaný bauxit, hlinitý jíl, slín, hydroxid hlinitý, slída, a hlinitá přísada má s výhodou více než 50% hmotn. částic menších než $60\text{ }\mu\text{m}$.

45 Řešení podle vynálezu je založeno na systematických experimentech při kterých bylo nalezeno, že přísada hlinité látky (s obsahem Al_2O_3 vyšším než 35% hmotn.) s 50% částic menších než $60\text{ }\mu\text{m}$ do směsi popílku, alkalického aktivátoru výrazně zvyšuje pevnosti po zatvrdnutí. Toto zvýšení pevností je tak výrazné, že není nutné používat energeticky náročných hydrotermálních postupů při tvrdnutí. Pro dosažení optimálních vlastností směsi podle vynálezu je vhodná
50 i přísada mleté hydraulické látky jako je vysokopecní granulovaná struska či mletý slínek portlandského cementu. Jako hlinitou látku s obsahem Al_2O_3 vyšším než 35% hmotn. je možné užít hlinitany vápenaté, slínek hlinitanového cementu, gibbsit, boemit, bezvodý Al_2O_3 , kalcinovaný nebo nekalcinovaný bauxit, hlinitý jíl, slín, hydroxid hlinitý, slídu aj.

- Příčinou zvýšení pevností při postupu podle vynálezu je průnik atomů Al do síťovité struktury skelné fáze popílku tvořené skupinami SiO_4 . Systematické studium hydratačních produktů ve směsích podle vynálezu pomocí metod FTIR a NMR v pevné fázi ukazuje jasnou souvislost mezi obsahem Al v síťovité křemičité struktuře a dosaženými pevnostmi resp. Rychlostí vývoje těchto pevností. Jako hydratační produkty byly v zatvrdlých směsích podle vynálezu identifikovány amorfní látky podobné zeolitům (zeolitické prekurzory) vytvářející dvoj a trojrozměrnou polymerní síť. Tyto „geopolymerní“ materiály mají velmi nízkou pórovitost a vysokou odolnost vůči agresivnímu prostředí, zejména vůči kyselinové korozi.
- Geopolymerní pojivovou směs je možné použít pro výrobu kaší, malt i betonů.

Vynález je popsán v následujících příkladech.

15 Příklady provedení

Příklad 1

- Pojivová směs obsahovala 80 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem $290 \text{ m}^2/\text{kg}$, 10 % hmotn. hlinitanového cementu (s obsahem 85 % částic menších než $100 \mu\text{m}$ a 10 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na_2O) s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,6$. Poměr vody ku pevné fázi (vodní součinitel) $w = 0,40$. Po zatvrdnutí dosáhla pevnost v tlaku po 28 dnech 22 MPa.

25 Příklad 2

- Pojivová směs obsahovala 88 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem $460 \text{ m}^2/\text{kg}$, 2 % hmotn. hlinitanového cementu (s obsahem 55 % částic menších než $60 \mu\text{m}$ a 10 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na_2O) s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,6$. Vodní součinitel směsi byl 0,38. Po zatvrdnutí při teplotě 25°C bylo dosaženo pevností v tlaku 40 MPa po 28 dnech. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (4 hodiny ve vodní páře při teplotě 80°C) bylo dosaženo pevností 43 MPa.

35 Příklad 3

- Pojivová směs obsahovala 87 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem $460 \text{ m}^2/\text{kg}$, 3 % hmotn. hlinitanového cementu (s obsahem 55 % částic menších než $60 \mu\text{m}$ a 10 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na_2O) s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,6$. Vodní součinitel směsi byl 0,38. Po zatvrdnutí při teplotě 25°C bylo dosaženo pevností tlaku 52 MPa po 28 dnech. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (4 hodiny ve vodní páře při teplotě 80°C) bylo dosaženo pevností 50 MPa.

45 Příklad 4

- Pojivová směs obsahovala 85 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem $460 \text{ m}^2/\text{kg}$, 5 % hmotn. hlinitanového cementu (s obsahem 55 % částic menších než $60 \mu\text{m}$ a 10 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na_2O) s $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,6$. Vodní součinitel směsi byl 0,38. Po zatvrdnutí při teplotě 25°C bylo dosaženo pevností tlaku 70 MPa po 28 dnech. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (4 hodiny ve vodní páře při teplotě 80°C) bylo dosaženo pevností 80 MPa.

Příklad 5

Pojivová směs obsahovala 80 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 460 m²/kg, 10 % hmotn. hlinitanového cementu (s obsahem 55 % částic menších než 60 μm a 10 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na₂O) s SiO₂/Na₂O = 0,6. Vodní součinitel směsi byl 0,38. Po zatvrdnutí při teplotě 25 °C bylo dosaženo pevností tlaku 70 MPa po 28 dnech. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (4 hodiny ve vodní páře při teplotě 80 °C) bylo dosaženo pevností 70 MPa.

10

Příklad 6

Pojivová směs obsahovala 78 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 540 m²/kg, 5 % hmotn. technického Al₂O₃, který obsahuje 98 % hmotn. Al₂O₃ (80 % částic menších než 60 μm) 5 % hmotn. slínku portlandského cementu s měrným povrchem 540 m²/kg a 12 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na₂O) s SiO₂/Na₂O = 0,8.

Po zatvrdnutí při teplotě 25 °C dosáhla pojivová směs po 28 dnech pevnosti 75 MPa. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (3 hodiny ve vodní páře při teplotě 85 °C) bylo dosaženo pevností 80 MPa.

20

Příklad 7

Pojivová směs obsahovala 83,01 % hmotn. elektrárenského popílku s měrným povrchem 580 m²/kg, 9,99 % hmotn. tepelně aktivovaného kaolinu (s obsahem 35 % hmotn. Al₂O₃) s 70 % částic menších než 60 μm a 7 % hmotn. alkalického aktivátoru (jako Na₂O) s SiO₂/Na₂O = 0,9. Po zatvrdnutí při teplotě 25 °C dosáhla pojivová směs po 28 dnech pevnosti 45 MPa. Při tvrdnutí pojiva za hydrotermálních podmínek (3 hodiny ve vodní páře při teplotě 85 °C) bylo dosaženo pevností 50 MPa.

30

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný ve stavebnictví.

35

40

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Pojivová geopolymerní směs tvrdnoucí při teplotách 15 až 95 °C, určená pro výrobu kaší, malt a betonů, sestávající z

45

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 látek tvořené mletým slínkem portlandského cementu, vysokopecní granulovanou struskou,

50

5 až 15 % hmotn. alkalického aktivátoru, jako je například směs sodného a/nebo draselného vodního skla a NaOH či KOH, vyjádřené jako % hmotn. Na₂O, respektive K₂O s poměrem SiO₂/Na₂O, respektive K₂O je rovno 0,1 až 1,0,

5 a hlinité přísady, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje 1,1 až 9,99 % hmotn. hlinité přísady obsahující nejméně 35 % hmotn. Al_2O_3 , vybrané ze skupiny látek tvořené hlinitany vápenatými, slínek hlinitanového cementu, gibbsitem, boemitem, bezvodým Al_2O_3 , kalcinovaným nebo nekalcinovaným bauxitem, hlinitým jilem, slínem, hydroxidem hlinitým, slídou.

2. Pojivová geopolymerní směs podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že hlinitá přísada má více než 50 % hmotn. částic menších než $60\text{ }\mu\text{m}$.

10

Konec dokumentu

15