

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

36 789

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C04B 18/08 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)
C04B 28/26 (2006.01)
C04B 14/06 (2006.01)
C04B 14/38 (2006.01)
C04B 28/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-40582**
(22) Přihlášeno: **16.12.2022**
(47) Zapsáno: **27.01.2023**

- (73) Majitel:
Technická univerzita v Liberci, Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ
- (72) Původce:
Ing. Katarzyna Ewa Buczkowska, Ph.D., Liberec,
Liberec XXX-Vratislavice nad Nisou, CZ
prof. Ing. Petr Louda, CSc., Dlouhý Most, CZ
Mgr. Piotr Los, Liberec, Liberec XXX-Vratislavice
nad Nisou, CZ
RNDr. Milan Bouša, Ph.D., Liberec, Liberec I-
Staré Město, CZ
Ing. Vojtěch Růžek, Liberec, Liberec XII-Staré
Pavlovice, CZ
Kinga Korniejenko, Cracow, PL
Thomas Grab, Weissenborn, DE
- (74) Zástupce:
Dobroslav Musil a partneři s.r.o., Zábrdovická
917/11b, 615 00 Brno, Zábrdovice

- (54) Název užitého vzoru:
Geopolymerní kompozit

Geopolymerní kompozit

Oblast techniky

5

Technické řešení se týká geopolymerního kompozitu vytvořeného na bázi geopolymerního cementu, který obsahuje hlinitokřemičité pojivo na bázi metakaolinu a/nebo mleté vysokopecní granulované strusky a/nebo odletového popílku ve zvoleném jednotkovém množství.

10

Dosavadní stav techniky

Geopolymery jsou anorganické polymery vznikající polykondenzací hlinitokřemičitých materiálů v zásaditém prostředí, kterého se obvykle dosahuje pomocí speciálních aktivačních roztoků tvořených hydroxidy a oxidy alkalických kovů. Tyto materiály mohou být přírodního (metakaoliny) či umělého původu (odletový popílek). Při reakci vznikají tzv. polysialáty se zeolitickou strukturou. Tento proces imituje přírodní procesy vytvrzování hornin, ale je mnohem rychlejší. Geopolymery mají oproti portlandskému cementu, který je nejčastěji využívaným stavebním materiálem vyšší pevnost v tlaku, odolnost proti vysokým teplotám, chemickým vlivům, nižší spotřebu energie při výrobě a nižší emisi CO_2 při výrobě a nižší tepelnou vodivost. Nevýhodou je nižší pevnost v tahu za ohybu, díky čemuž je vhodné geopolymery vyztužit, podobně jako beton, jehož pevnost v tahu rovněž není příliš vysoká.

Geopolymerní kompozity je možné využít jako alternativu betonu, především do prostředí, kde jsou lépe zužitkovány jejich vlastnosti. Například jejich odolnost vůči vysokým teplotám je umožňuje využít jako formy pro odlévání skla či kovů, zatímco jejich nízká tepelná vodivost a možnost jejich jednoduchého vypěnění umožňuje jejich využití v pasivní protipožární ochraně.

Jako výztuž pro stavební materiály na bázi geopolymerů lze využívat například kovové tyče nebo vlákna, obvykle vyrobené ze železa nebo oceli, které zlepšují pevnost výsledného materiálu v tahu a za ohybu. Alternativou ke kovovým tyčím jsou pak různé druhy vláken, například skleněná, textilní, uhlíková, čedičová apod. Nelze však využívat materiály, které neodolají zásaditému prostředí geopolymerů, jako například lehké kovy či běžné sklo.

Podvodní struktury, například potrubí, podvodní mostní pilíře či vraky, jsou náchylné ke zkáze, především ve slané vodě. A to jak kvůli přítomnosti podvodních organismů, například řas druhu *Ulva fasciata*, které mohou z betonu odčerpávat železo a vápník, nebo síru oxidujících bakterií, které vytvářením biogenních kyselin síry přeměňují beton na sádrovec, který může být vodou odplaven, tak samotných korozivních prvků, především solí v mořské vodě. Geopolymery jsou obecně odolné proti chemickým vlivům včetně mořské vody a lze je používat k zapouzdřování nebezpečného odpadu.

Cílem technického řešení je tedy vytvoření geopolymerního kompozitního materiálu pro využití na ochranu podvodních struktur, včetně nebezpečných vraků, proti sladké i slané vodě.

45

Podstata technického řešení

Cíle technického řešení je dosaženo geopolymerním kompozitem vyrobeným z geopolymerního hlinitokřemičitého pojiva na bázi metakaolinu a/nebo granulované vysokopecní strusky a/nebo odletového popílku, přičemž dále obsahuje alkalický aktivátor na bázi křemičitanu sodného a/nebo křemičitanu draselného (vodního skla) a/nebo hydroxidu draselného a/nebo hydroxidu sodného. Aktivátor je možné používat v rozmezí 65 až 112 % hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva, přičemž ve výhodném provedení je používáno 90 % hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva. Geopolymerní kompozit dále obsahuje uhlíková vlákna o hmotnosti 0,5 až 1,5 % hmotnosti hlinitokřemičitého

55

pojiva, křemičitý písek o hmotnosti 80 až 160 % hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva a sádru o hmotnosti 4 až 6 % hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva. Součástí kompozitu je alespoň jedna síť z uhlíkových vláken s velikostí ok od 10 x 10 mm až do 50 x 50 mm a o měrné hmotnosti 130 až 500 g/m².

5

Písek může být v geopolymerním kompozitu částečně nebo zcela nahrazen mletou či drcenou vitrifikovanou struskou (Vitrifikátem) z vysokoteplotního plazmatického spalování odpadu (včetně nebezpečného), při kterém je využito vysokých teplot a plazmatu pro zplyňování odpadu či jeho přeměnu na amorfni struku (vitrifikát). Hmotnostní rozsah této alternativní výplně se oproti písku nemění.

10

Pro urychlení tvrdnutí geopolymerního kompozitu může být sádra zcela nebo částečně nahrazena chemikáliemi nebo komerčními prostředky pro urychlení tvrdnutí betonu.

15

Ve výhodném provedení obsahuje geopolymerní kompozit siliku v množství 5 až 20 % použitého hlinitokřemičitého pojiva.

20

Geopolymerní kompozit vzhledem ke specifickému složení, rozsahům příměsí umožňuje aplikace na podvodní struktury, přičemž zajišťuje dostatečnou mechanickou i chemickou odolnost a dává možnost podvodního vytvrzování.

Příklady uskutečnění technického řešení

25

Tento geopolymerní kompozit je vyroben s příměsí uhlíkových vláken, uhlíkových sítí, sádry a křemičitého písku nebo strusky z vysokoteplotní pyrolýzy nebo z plazmatického spalování odpadů jakožto výplně kompozitu.

30

Geopolymerní kompozit je vytvořen na bázi geopolymerního cementu, který obsahuje hlinitokřemičité pojivo na bázi metakaolinu a/nebo mleté vysokopecní granulované strusky a/nebo odletového popílku ve zvoleném jednotkovém množství, přičemž dále obsahuje alkalický aktivátor tvořený vodným roztokem křemičitanu sodného a/nebo křemičitanu draselného a/nebo hydroxidu sodného a/nebo hydroxidu draselného v množství tvořícím 65 % až 112 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva, uhlíková vlákna/mikroválkna v množství 0,5 až 1,5 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva, křemičitý písek v množství 80 až 160 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva, sádru v množství 4 až 6 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva a alespoň jednu síť z uhlíkových vláken s velikostí ok od 10 x 10 mm až do 50 x 50 mm a o měrné hmotnosti 130 až 500 g/m².

35

40

Písek může být v kompozitu částečně či zcela nahrazen mletou či drcenou vitrifikovanou struskou vznikající při vysokoteplotní pyrolýze nebo vysokoteplotním plazmatickým spalování odpadu včetně nebezpečného, tzv. vitrifikátem. Hmotnostní rozsah této alternativní výplně se oproti křemičitému písku nemění.

45

Sádra může být v kompozitu částečně či zcela nahrazena chemikáliemi pro urychlení tvrdnutí běžného betonu, například chloridem vápenatým, dusičnanem vápenatým nebo komerční produkty, jako například Soudaquick, výrobce Soudal. Hmotnostní rozsah alternativního urychlovače tvrdnutí se oproti sádře nemění.

50

Možnou dodatečnou přísadou je pak silika, která může být použita v množství 5 až 20 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva.

Příměsí do geopolymerního kompozitu podle předkládaného technického řešení a jejich možné hmotnostní rozsahy jsou specifikovány v následující tabulce.

55

	Hmotnostní rozsah vzhledem ke hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva
Hlinitokřemičité pojivo	
Aktivátor	65 až 112 % hmotnosti pojiva
Uhlíková vlákna	0,5 až 1,5 % hmotnosti pojiva
Písek a/nebo struska	80 až 160 % hmotnosti pojiva
Sádra a/nebo urychlovač tvrdnutí betonu	4 až 6 % hmotnosti pojiva
Silika	5 až 20 % hmotnosti pojiva
Sítě z uhlíkových vláken	alespoň jedna

Optimální složení geopolymerního kompozitu pro využití a vytvrzování pod vodou je specifikováno v následující tabulce. Počet sítí z uhlíkových vláken se může lišit na základě tloušťky

5 vrstvy. Do směsi s tímto složením může též být dodatečně přidána silika.

	Hmotnostní rozsah vzhledem ke hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva
Hlinitokřemičité pojivo	
Aktivátor	90 % hmotnosti pojiva
Uhlíková vlákna	1 % hmotnosti pojiva
Písek a/nebo struska	120 % hmotnosti pojiva
Sádra a/nebo urychlovač tvrdnutí betonu	5 % hmotnosti pojiva
Sítě z uhlíkových vláken	alespoň 1

Uhlíková vlákna v geopolymerním kompozitu zlepšují jeho mechanické vlastnosti, především pak

10 pevnost v tahu a za ohybu, která je u samotných geopolymerních i materiálů na bázi portlandského cementu velice nízká. Výhodou uhlíkových vláken je především odolnost proti alkalickému prostředí v tekuté geopolymerní směsi a následně vytvrzeném geopolymerním.

Křemičitý písek je běžně využívaná plniva pro beton i geopolymerní kompozity, jeho výhodou je především nízká cena, ale zároveň zlepšuje mechanické vlastnosti, především pevnost v tlaku. Je

15 možné ho částečně nebo zcela nahradit vitrifikovanou struskou z vysokoteplotního spalování odpadů.

Jednou z možností, jak se zbavit nebezpečných odpadů, je vysokoteplotní spalování, pyrolýza či plazmatické spalování, které využívá plazma a velmi vysoké teploty, přes 2000 °C, které jsou

20 důležité vzhledem k teplotám tání oxidu křemičitého a hlinitého, ke zplyňování organických složek odpadu, kdy vzniká plyn složením podobný svítiplynu, který je dále možné využít například pro výrobu tepla a elektriny nebo na organické syntézy. Jedná se o tzv. vysokoteplotní pyrolýzu, tedy rozklad chemických látek na základní molekuly za velmi vysokých teplot bez přístupu vzduchu. Výhodou tohoto postupu je především úplný rozklad veškerých organických látek, díky čemuž je

25 vhodný pro likvidaci biologického nebezpečného odpadu, například kontaminovaného zdravotnického vybavení, jako jsou roušky nebo jiné ochranné zdravotnické pomůcky. Využití plazmatu a vysoké teploty tento proces odlišují od běžného spalování odpadů, kde teplota dosahuje maximálně 1180 °C.

Druhotným produktem je pak vitrifikovaná struska, která vzniká z anorganických složek odpadu, a je tvořena především oxidem křemičitým (teplota tání 1710 °C) a hlinitým (teplota tání 2072 °C), dále například oxidem vápenatým, železitým, draselným a dalšími oxidy. Tato vitrifikovaná struska je svými amorfními vlastnostmi a chemickým složením podobná například odletovému popílku, díky čemuž je možné ji po namletí použít jako příměs do betonů či geopolymerních.

30 V případě, že obsahuje zbytkové nebezpečné látky, především těžké kovy, pak může přidání do geopolymerního sloužit i jako způsob, jak obsažené nebezpečné látky zneškodnit. Ukázkové prvkové složení je specifikováno v následující tabulce. Složení různých vzorků strusky se samozřejmě liší

na základě materiálu, který je spalován, podobně jako u odletového popílku, nicméně materiál vždy obsahuje velké množství oxidu křemičitého a hlinitého.

Prvek	Hmotnostní podíl (%)
O	36,37
Si	25,28
Al	16,46
Ca	8,59
Fe	8,37
P	1,97
Mg	1,52
K	1,21
Na	0,26

- 5 Sádra slouží pro urychlení vytvrzování směsi geopolymerního kompozitu a zlepšení její adheze na vertikální povrchy či povrchy směřující dolů, přičemž optimální obsah je 5 % hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva. Vyšší obsah může vést k popraskání výsledného kompozitu, pokud například není použito výrazně vysoké množství dalších přísad a výplňových materiálů. Sádra může být částečně nebo zcela nahrazena urychlovači tvrdnutí betonu (včetně komerčních), které
10 slouží podobnému účelu.

Uhlíková síť či uhlíkové sítě slouží ke zlepšení mechanických vlastností výsledného kompozitu, brání jeho okamžitému rozpadu při mechanickém poškození či prasknutí, neboť síť dále drží poškozený kompozit pohromadě a také slouží jako "scaffold" pro nanášení geopolymerního na
15 podvodní struktury, v případě, že je vrstva geopolymerního kompozitu aplikována v tekuté nebo polotekuté formě.

Dodatečně je možné do kompozitu přidat ještě siliku, tedy nanočástice amorfního oxidu křemičitého vznikající jako vedlejší produkt výroby čistého křemíku nebo ferosilicia. Silika se
20 používá jako přísada do betonu i geopolymerního, kterým zlepšuje mechanické vlastnosti, a především chemickou odolnost.

Geopolymerní kompozit může být na podvodní strukturu nanášen v tekuté či polotekuté, tj. částečně vytvrzené a tvárné formě, přičemž je na strukturu nejdříve připevněna jedna nebo více
25 uhlíkových sítí, které slouží jako "scaffold" pro zachycení geopolymerní směsi, která je následně ponechána k vytvrzení. Nanášení vrstev geopolymerního kompozitu na síť z uhlíkových vláken lze provádět vícekrát, pro zajištění adekvátně silné ochranné vrstvy. Nanášení je vhodné opakovat především při nanášení na vertikální povrchy či na povrchy obrácené směrem ke dnu, vzhledem k tomu, že část geopolymerní směsi může stéct.

30 Pro ověření uskutečnitelnosti složení a vlastností geopolymerního kompozitu podle předkládaného technického řešení byly realizovány níže uvedené konkrétní příklady směsí podle vynálezu, které slouží k objasnění technického řešení, nikoliv k jeho omezení.

- 35 Pro přípravu testovacích vzorků byla použita síť typu HTC 10/15 výrobce Aligard s.r.o. s velikostí ok 10 x 15 mm.

Příklad 1

- 40 Byla otestována geopolymerní směs se složením specifikovaným v následující tabulce, tato směs se vytvrdila v podvodním prostředí po nanesení na objekt s připevněnou sítí z uhlíkových vláken a prokázala optimální vlastnosti pro ochranu podvodních struktur.

	Hmotnostní rozsah vzhledem ke hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva
Hlinitokřemičité pojivo	
Aktivátor	90 % hmotnosti pojiva
Uhlíková vlákna	1 % hmotnosti pojiva
Vitřifikovaná struska	120 % hmotnosti pojiva
Sádra	5 % hmotnosti pojiva
Sítě z uhlíkových vláken	1

Vitřifikovaná struska z vysokoteplotního spalování odpadu, pyrolýzy nebo plazmatické pyrolýzy slouží jako výplň geopolymery, zlepšuje jeho mechanické vlastnosti a umožňuje využití tohoto odpadního materiálu ve stavebnictví.

Příklad 2

Druhá testovaná směs obsahuje namísto strusky křemičitý písek

	Hmotnostní rozsah vzhledem ke hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva
Hlinitokřemičité pojivo	
Aktivátor	90 % hmotnosti pojiva
Uhlíková vlákna	1 % hmotnosti pojiva
Křemičitý písek	120 % hmotnosti pojiva
Sádra	5 % hmotnosti pojiva
Sítě z uhlíkových vláken	1

Křemičitý písek v tomto případě slouží jako plnivo ke zlepšení mechanických vlastností kompozitu. Křemičitý písek je široce dostupná a levná surovina.

Tento geopolymerní kompozit je možné využít pro ochranu podvodních vraků, včetně těch nebezpečných, i pro ochranu jiných důležitých struktur, například potrubí či mostních pilířů. Použité příměsi zajišťují vhodné mechanické vlastnosti i odolnost proti chemickým vlivům různých druhů vody, včetně mořské vody.

Příklad 3

Třetí testovaná směs obsahuje namísto strusky písek a navíc siliku

	Hmotnostní rozsah vzhledem ke hmotnosti hlinitokřemičitého pojiva
Hlinitokřemičité pojivo	
Aktivátor	90 % hmotnosti pojiva
Uhlíková vlákna	1 % hmotnosti pojiva
Písek	120 % hmotnosti pojiva
Sádra	5 % hmotnosti pojiva
Silika	10 % hmotnosti pojiva
Sítě z uhlíkových vláken	1

Silika v tomto případě slouží ke zlepšení mechanických vlastností a chemické odolnosti kompozitu. Zároveň se jedná o relativně levnou a dostupnou surovinu.

Průmyslová využitelnost

Geopolymerní kompozit lze využít zejména k ochraně struktur nacházejících se pod vodou před poškozováním vodou, zejména vodou mořskou.

5

NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Geopolymerní kompozit vytvořený na bázi geopolymerního cementu obsahující hlinitokřemičité pojivo na bázi metakaolinu a/nebo mleté vysokopecní granulované strusky a/nebo
odletového popílku ve zvoleném jednotkovém množství, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje
alkalický aktivátor tvořený vodným roztokem křemičitanu sodného a/nebo křemičitanu draselného
a/nebo hydroxidu sodného a/nebo hydroxidu draselného v množství tvořícím 65 až 112 % hmotnosti
použitého hlinitokřemičitého pojiva, uhlíková vlákna/mikrovlákná v množství 0,5 až 1,5 %
10 hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva, křemičitý písek v množství 80 až 160 % hmotnosti
použitého hlinitokřemičitého pojiva, sádro v množství 4 až 6 % hmotnosti použitého
hlinitokřemičitého pojiva a alespoň jednu síť z uhlíkových vláken s velikostí ok od 10 x 10 mm až
do 50 x 50 mm a o měrné hmotnosti 130 až 500 g/m².
- 15 2. Geopolymerní kompozit podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň část křemičitého písku
je nahrazena mletou nebo drcenou vitrifikovanou struskou, vznikající při vysokoteplotní pyrolýze
nebo plazmatickým zplyňováním odpadů za teplot vyšších než 2000 °C.
3. Geopolymerní kompozit podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že sádra je alespoň částečně
nahrazena chemikáliemi urychlujícími tvrdnutí betonu, nebo komerčními produkty urychlujícími
tvrdnutí betonu.
- 20 4. Geopolymerní kompozit podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 3, **vyznačující se
tím**, že obsahuje siliku v množství 5 až 20 % hmotnosti použitého hlinitokřemičitého pojiva.