

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 107

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 28/22 (2006.01)

C04B 28/30 (2006.01)

C04B 28/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-641**
(22) Přihlášeno: **21.08.2013**
(40) Zveřejněno: **22.04.2015**
(Věstník č. 16/2015)
(47) Uděleno: **06.12.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **17.01.2018**
(Věstník č. 3/2018)

(56) Relevantní dokumenty:

DE 3 537 812 A1; WO 001/55049 A1; CA 2 821 414 A1; FR 890 325 A; WO 2014/209140 A1.

(73) Majitel patentu:

Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Husinec -
Řež, CZ

České lupkové závody, a.s., Nové Strašecí, CZ

Jan Hedrlín, Praha 5, CZ

Matouš Holý, Loděnice, CZ

(72) Původce:

Zbyněk Černý, Praha 8, CZ

Lubomír Šulc, Praha 4, CZ

Pavel Roubíček, Praha 7, CZ

Jan Hedrlín, Praha 5, CZ

Matouš Holý, Loděnice, CZ

(74) Zástupce:

Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Ing.

Zbyněk Černý, Husinec - Řež č.p. 1001, 250 68

Husinec - Řež

(54) Název vynálezu:

**Pojivo na bázi hydratovaných oxidů
hořečnatých**

(57) Anotace:

Anorganické pojivo na bázi směsi hydratovaných produktů kaustického oxidu hořečnatého s přírodními nebo umělými pucolány vhodné pro přípravu malt a betonů je tvořeno směsí 5 až 30 % hmotn. kaustického MgO, 15 až 60 % hmotn. materiálu s pucolánovými vlastnostmi a 30 až 60 % hmotn. vody. Materiály s pucolánovými vlastnostmi jsou ze skupiny přírodních nebo umělých pucolánů, s výhodou jsou tvořeny polétavými popílky nebo umělými, dobře definovanými materiály na bázi metakaolinů a metalupků. Pro přípravu malt nebo betonů se do pojiva přidávají plniva ze skupiny písků, živců, pálených kaolinů nebo pálených lupků, přičemž obsah plniva ve výsledných směsích tvoří 20 až 75 % hmotn. s výhodou mezi 40 až 60 % hmotn.

CZ 307107 B6

Pojivo na bázi hydratovaných oxidů hořečnatých

Oblast techniky

5

Vynález se týká anorganického pojiva na bázi směsi hydratovaných produktů kaustického oxidu hořečnatého s přírodními nebo umělými pucolány a použití pojiva pro přípravu stavebních materiálů, jako jsou betony a malty.

10

Dosavadní stav techniky

15

Základem současné i historické stavební chemie (cementy, malty) jsou převážně pojiva na bázi vápnicku. Podle převažujících typů reakcí při přípravě pojiva lze materiály rozdělit na Portlandské cementy (betony), které jsou založeny na hydratačních vlastnostech slínek, betony nebo malty včetně historických cementů nebo malt, které jsou založeny na reakci hydratačních produktů oxidu vápenatého s přírodními nebo umělými pucolány a klasické malty, které jsou založeny na pojivových vlastnostech hydroxidu vápenatého a produktů jeho postupné karbonatace.

20

Známymi alternativami k pojivům na bázi vápnicku jsou speciální cementy, především Sorelovské cementy (hydratující směsi MgO a MgCl_2), fosforečnanové cementy, (nejčastěji hydratující soli XMgPO_4 , kde $\text{X} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Na}$ nebo jejich směsi) a geopolymerní materiály založené na schopnosti křemičitanů nebo hlinitanů alkalických kovů (Na, K) vytvářet prostorové sítě v amorfních přírodních nebo syntetických hliníkokřemičitanech s pucolánovými vlastnostmi.

25

Přítomnost oxidu hořečnatého MgO a jeho hydratačních produktů ve stavebních materiálech lze rozdělit do několika skupin.

a) MgO , většinou ve formě periklasu, je považován v Portlandských cementech za nežádoucí příměs a v cementových směsích se nejčastěji objevuje jako nečistota pocházející z vápenců, jílu nebo lupků. Pomalá hydratace MgO v cementech pocházejícího z MgCO_3 za podmínek přípravy slínku je označována jako proces, který způsobuje potíže při tuhnutí pojiva a z tohoto důvodu je obsah MgO v Portlandských cementech žádoucí a typicky nižší než 1 % (LEA'S Chemistry of Cement and Concrete Fourth Edition, P.C. Hewlett, Butterworth, Heinemann, Linacre House, Jordán Hill, Oxford OX2 8DP, 1998). Navíc v této formě může způsobit vysokou pozdní objemovou nestálost a roztažnost malt a betonů, která může vést k až jejich destrukci [Vápenec jako základní kámen maltovin, Ing. Vladimír Těhlník, Ing. Radovan Nečas, Ing. Dana Kubátová, Výzkumný ústav stavebních hmot a. s.]

b) Ve vzdušných vápnech, kde se pod pojmem vzdušná vápna se rozumí převážně směsí oxidu nebo hydroxidu vápenatého a hořečnatého ($\text{CaO} + \text{MgO} > 70\%$), které tuhnou na vzduchu procesem jejich karbonatace. Surovinou pro tuto vzdušnou maltovinu je vápenec (CaCO_3) v praxi znečištěný jílovými minerály a dolomitom ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Surovina se vypaluje při teplotách v rozmezí 825 až 1250 °C. Podle obsahu MgO se vzdušná vápna dělí na bílá s obsahem MgO pod 7 % a dolomitická s obsahem MgO nad 7 %, typicky až do obsahu 30 %. Do této kategorie jsou zařazovány i tzv. hořečnaté malty, které se používaly převážně v historickém Egyptě.

45

c) Pod termínem "hořečnatá maltovina" nebo "hořečnatá pojiva" se rozumí "Sorelovské" cementy vzniklé smícháním měkce vypáleného magnezitu s chloridem hořečnatým MgO/MgCl_2 v poměrech 2 : 1 až 8 : 1 s 14 až 18 díly vody. Vzniklé hořečnaté pojivo má nízkou odolnost vůči působení vlhkosti. Pod stejným názvem "hořečnatá maltovina" je podle ČSN/EN 14016-2 (722483) z roku 2005 uváděna směs kaustického magnezitu a chloridu hořečnatého, který tvrdne na velmi pevnou hmotu až 150 MPa v závislosti na obsahu plniva.

55

d) Hydraulické maltoviny, kdy pojivo je připravováno buď pálením vápenců, dolomitických vápenců nebo vápencových stínů a slínovců, jílovovápenných (hornin s přírodním obsahem hydraulických součástí) pod mez slnutí, tedy do maximální teploty 1250 °C, nebo společným semletím vzdušného vápna s vhodnými přísadami obsahujícími hydraulické oxidy, (tzv. umělé hydraulické vápno), přičemž hydraulické vápno musí obsahovat minimálně 10 % hydraulických složek (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Alternativou přípravy kromě výpalu jílovápenných surovin se výrobě hydraulického vápna dá použít i odlišný způsob – mletí kusového vápna páleného vzdušného s příměsí, která do materiálu hydraulické oxidy dodává (hydraulické vápno).

e) Vápenopucolánové malty s MgO nebo s jeho hydratačními produkty se vyskytují jak v alkalické vápenné složce, tak i pucolánech. Samotné pucolány s vodou nereagují, musejí být alkalicky aktivovány pomocí CaO tak, aby vznikly produkty s hydraulickými pojivovými vlastnostmi, jejichž dominantní fází je C_2S (dikalciumsilikát). Pojivo, v němž C_2S vzniká přirozenou cestou ČSN EN 459–1 označuje jako přirozené hydraulické vápno (NHL natural hydraulic lime). V přírodních pucolánových materiálech je typický obsah kolem MgO kolem 1 %, výjimečně dosahují obsahu 5 až 6 % ve vulkanických pucolánech (přírodní zdroj Barile, Vizzini Itálie). Přírodní pucolány (tras, pemza, tuf, tufit, křemelina, spongilit, zeolity), původně materiál z okolí Vesuvu přístavu Pozzuoli. V umělých pucolánech se obsah MgO v nízko vápenných poletavých praších pohybuje typicky v rozsahu 1 až 2 %, v produktech s vysokým obsahem Ca se obsah MgO pohybuje typicky do 5 %. V případě vápenopucolánových cementů a malt se obsah MgO pro výpočet hydraulického modulu neuvažuje, důvodem je, že rychlost neutralizace kyselých oxidů SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 hydratovanými produkty CaO jednak v důsledku vyššího obsahu CaO a v důsledku vyšší rozpustnosti CaOH_2 vysoce převyšuje rychlost neutralizace pomocí hydratačních produktů MgO. Nejpoužívanější umělý pucolán jsou elektrárenský popílek a jemně křemičité úlety z metalurgických provozů.

Vápenopucolánové materiály jsou založeny na reakci hydratovaných oxidů vápenatých s přírodními nebo umělými (technogenními) pucolány (keramické prachové odpady, strusky, polétavé a fluidní popele). Podle studie [T. Tábořský, VÚ maltovin Praha Dolomitické vápno a stabilizace popílků, www.svcement.cz], byl hodnocen vliv dolomitického vápna nebo dolomitického hydrátu (DL 85 nebo DL 80) na stabilizaci vedlejších energetických produktů (popílků a strusky) a charakterizován výslednou hydraulickou aktivitou materiálů. V závěru studie byl doporučen obsah jemně mletého dolomitického vápna 5 % pro přípravu stabilizátu s pevností v tlaku 8 MPa po 28 dnech.

Přímé využití samotného MgO nebo jeho hydratačních produktů pro přípravu stavebních produktů nebylo dosud popsáno.

Podle patentu EP 1 254 083 (B1) (2002) s názvem "Process for preparing reactive magnesium oxide cement" je oxid hořečnatý využit k přípravě hydraulických cementů zahrnujícím smíšení oxidu hořečnatého s jedním nebo více hydraulickými cementy s množstvím minimálně 5 % oxidu hořečnatého na hmotnost hydraulických cementačních komponent, (bez započítání pucolánových komponent). MgO ve formě jemně mletého prachu měkce páleného do teploty 750 °C, kdy 95 % částic je menších jak 120 μm . Hydraulické komponenty tvoří skupina Portlandského nebo Sorelovských cementů. Uvedené cementy s výhodou dále obsahují více jak 10 % pucolánů.

Bylo zjištěno, že samotný, měkce pálený jemně mletý MgO vytváří s kvalitními pucolánovými materiály pevné, nerozpustné produkty vhodné zejména pro méně pevnostně náročné stavební materiály, jejichž rychlost tuhnutí a výsledné vlastnosti lze regulovat typem přidávaných ostriv. Pevnost v tlaku uvedených materiálů po 28 dnech jejich přípravy převyšuje typickou hodnotu 5 MPa.

Nové materiály jsou alternativou ke všem výše uvedeným klasickým stavebním materiálům, jako jsou betony a malty na bázi vápníku.

Podstata vynálezu

5 Předmětem vynálezu je anorganické pojivo na bázi směsi hydratovaných produktů kaustického
 oxidu hořečnatého s přírodními nebo umělými pucolány a jeho použití pro přípravu stavebních
 materiálů, jako jsou betony a malty. Podle vynálezu reagují produkty hydratace oxidu hořečna-
 10 tého především s amorfni (převážně křemičitou) fází pucolánů na produkty obdobné reakci
 hydroxidu vápenatého za vzniku rychle tuhnoucích cementů a malt. Směsi na bázi hydratovaných
 produktů oxidu hořečnatého a pucolánů se zpracovávají způsoby známými z oboru vápenných
 produktů – po smíchání pojiva s plnivem nebo ošřivou lze výsledné směsi a suspenze stejně jako
 betony a malty zpracovávat jejich litím, vibrolitím, dusáním nebo nanášením ve vrstvách na sta-
 vební produkty (cihly, obklady) nebo keramické produkty (cihly, prvky se zvýšenou tepelnou
 nebo žáruvzdornou odolností) nebo je přímo aplikovat ve stavebnictví jako fasádní a zdící malty.

15 Textura, vzhled a finální vlastnosti materiálů závisí zejména na použitém aditivu – inertní nebo
 reaktivní aditiva tvoří pálené lupky, písky, odpadní nebo poléťavé popele, mleté vápence, strusky
 apod. S výhodou lze tato pojiva kombinovat i s geopolymerními matricemi.

20 Zásadní výhodou nových materiálů podle tohoto vynálezu jsou vlastnosti matrice vyplývající
 z nižší rozpustnosti MgOH_2 v porovnání s CaOH_2 , srovnatelné tuhnutí obou typů materiálů, záro-
 veň však hořečnaté materiály v porovnání s materiály na bázi Ca vykazují vyšší tepelnou odol-
 nost.

25 Příklady uskutečnění vynálezu

30 Zásadní podmínkou pro vznik kvalitních materiálů jsou jemně mletý, kaustický MgO a optimálně
 mletý, čerstvě vypálené pucolánové materiály jakými jsou metalupek nebo metakaolin, jak je
 uvedeno dále.

Pro přípravu materiálů podle následujících příkladů byly použity níže uvedené suroviny.

MgO kaustický

35 Jemně mletý, měkce pálený kaustický oxid hořečnatý ve složení $\text{MgO} > 85 \%$, $\text{SiO}_2 - 1,1 \%$,
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,3 \%$, $\text{CaO} 5,2 \%$, ztráta žíháním $1,1 \%$, s částicemi D_{50} pod $80 \mu\text{m}$.

Metakaolin (Mefisto K05, ČLUZ a.s.)

40 Speciální typ pucolánu průměrná velikost částic zrna D_{50} pod $5 \mu\text{m}$, hlavními složkami meta-
 kaolinu MEFISTO K05, ČLUZ a.s., jsou SiO_2 (59 % hmotn.) a Al_2O_3 (39 % hmotn.), zbylá 2 %
 tvoří oxidy kovů s koncentracemi v klesajícím pořadí K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO a Na_2O ,
 ztráta žíháním $1,7 \%$, povrch $10,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

45 Metalupek (Mefisto L05, ČLUZ a.s.)

50 Speciální typ pucolánů, se průměrnou velikostí částic $D_{50} < 3 \mu\text{m}$ a $D_{90} < 8 \mu\text{m}$, hlavními slož-
 kami Mefisto L05: ČLUZ a.s., jsou SiO_2 (53 %) Al_2O_3 (42 %), obsahy K_2O a Fe_2O_3 jsou nižší
 než 2 % hmotn. ztráta žíháním nižší než 2 %, měrný povrch $12 \text{ m}^2/\text{g}$.

Poléťavý popílek

55 Chemické složení SiO_2 (40 %), Al_2O_3 (20 %), CaO (6 %), MgO (6 %), Fe_2O_3 (7 %), vedle
 sklovité amorfni fáze, aktivní SiO_2 , fázové složení krystalické fáze: křemen, anhydrit, mullit.

Pálený kaolin (PK A 215 SHR, ČLUZ a.s.)

5 Chemické složení SiO_2 (55 %), Al_2O_3 (42 %), CaO (0,4 %), MgO (0,4 %), Fe_2O_3 (1 %), fázové složení krystalické fáze: křemen (3 %), mullit (25 %), cristobalit (1 %).

Pálený lupek (A111 VHR, ČLUZ a.s.)

10 Chemické složení SiO_2 (54 %), Al_2O_3 (42 %), CaO (0,1 %), MgO (0,2 %), Fe_2O_3 (1 %), fázové složení krystalické fáze: křemen (3 %), mullit (38 %), cristobalit (5 %).

Pálený lupek (D 462 HR, ČLUZ a.s.)

15 Chemické složení SiO_2 (58 %), Al_2O_3 (36 %), CaO (0,5 %), MgO (0,3 %), Fe_2O_3 (2,7 %), fázové složení krystalické fáze: křemen (10 %), mullit (34 %), cristobalit (4 %).

Příklad 1

20 Pojivo bylo připraveno vmícháním 400 g kaustického MgO do suspenze tvořené 500 g metakao-
linu (K O5) a 400 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

Do pojiva bylo za míchání přidáno 1200 g páleného lupku (D 462 HR). Po dalších 2 až 5 min.
míchání byla směs vibrolita do forem.

25 Výrobek byl po 48 h odformován a sušen při okolní teplotě do konstantní hmotnosti. Pevnost
materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

30 Příklad 2

Pojivo bylo připraveno vmícháním 300 g kaustického MgO do suspenze tvořené 500 g metalup-
ku (Mefisto L O5) a 550 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

35 Do pojiva bylo přidáno 1200 g páleného kaolinu (PK A 215 SHR) a po dalších 2 až 5 min.
míchání byla směs vibrolita do forem.

Výrobek byl po 48 h odformován a sušen při okolní teplotě do konstantní hmotnosti. Pevnost
materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

40

Příklad 3

45 Pojivo bylo připraveno vmícháním 300 g kaustického MgO do suspenze tvořené 400 g meta-
lupku (Mefisto LO5) a 400 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

Do pojiva bylo přidáno 1500 g betonářského písku a po dalších 2 až 5 min. míchání byla směs
vibrolita do forem.

50 Výrobek byl po 48 h odformován a sušen při okolní teplotě do konstantní hmotnosti. Pevnost
materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

Příklad 4

5 Pojivo bylo připraveno vmícháním 120 g kaustického MgO do suspenze tvořené 500 g poléťavého popílku a 500 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

Do pojiva bylo za míchání přidáno 1000 g páleného lupku (D 462 HR), po dalších 2 až 5 min. míchání je směs dusána do formy.

10 Výrobek byl po 48 h odformován a sušen při okolní teplotě do konstantní hmotnosti. Pevnost materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

Příklad 5

15 Pojivo bylo připraveno vmícháním 300 g kaustického MgO do suspenze tvořené 1000 g metalupku (LO5) a 1400 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

20 Do pojiva bylo přidáno 2800 g páleného kaolinu (PK A 215 SHR, ČLUZ a.s.) a po dalším 2 až 3 min. míchání je připravena maltová směs.

Pevnost materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

Příklad 6

Pojivo bylo připraveno vmícháním 500 g kaustického MgO do suspenze tvořené 550 g metalupku (LO5) a 750 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

30 Do pojiva bylo přidáno 700 g páleného lupku (D 462 HR), a 1000 g betonářského písku, směs byla míchána dalších 10 min. a vibrolitím byla naplněna do formy.

Odlitek byl po 48 hodinách odformován a sušen při okolní teplotě do konstantní hmotnosti.

35 Pevnost materiálu po 28 dnech převyšovala typickou hodnotu 5 MPa.

Příklad 7

40 Pojivo bylo připraveno vmícháním 700 g kaustického MgO do suspenze tvořené 1500 g metalupku (LO5) a 2000 g vody. Směs byla míchána dalších 10 min.

Do pojiva bylo přidáno 5200 g páleného lupku (D 462 HR), a vznikla maltová směs pro zdění.

45

Průmyslová využitelnost

50 Betonové a maltové směsi pro použití ve stavebnictví jako alternativa k vápenným a klasickým vápenopucolánovým produktům s retardovanými povrchovými výkvěty nebo pro přípravu bezvápenných stavebních materiálů pro jejich použití ve vodě, ve které se produkty připravené z klasických portlandských cementů částečně rozpouštějí.

55

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Pojivo na bázi směsi hydratovaných produktů kaustického oxidu hořčíku s přírodními nebo umělými pucolány vhodné pro přípravu malt a betonů, **vyznačující se tím**, že je tvořeno 5 až 30 % hmotn. kaustického oxidu hořčíku, 15 až 60 % hmotn. materiálu s pucolánovými vlastnostmi a 30 až 60 % hmotn. vody.
- 10 2. Pojivo podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiály s pucolánovými vlastnostmi jsou tvořeny přírodními nebo umělými pucolány, jakými jsou polétavé popílký nebo s výhodou dobře definované uměle připravované látky ze skupiny matakaolinů a metalupky.
- 15 3. Produkty na bázi pojiva připraveného podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že k pojivu jsou přidána plniva ze skupiny písky, živce, pálené kaoliny a pálené lupky v množství 20 až 80 % hmotn., s výhodou mezi 40 až 60 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

20

Konec dokumentu
