

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2013-377

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 41/65 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.05.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.07.2014**
(Věstník č. 29/2014)

- (71) Přihlašovatel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ
- (72) Původce:
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Čáslav - Nové Město, CZ
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Popůvky, CZ
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc., Lomnice, CZ
Ing. František Šoukal, Ph.D., Oslavice, CZ

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob pasivace povrchu geopolymerů a
alkalicky aktivovaných materiálů**

- (57) Anotace:
Popisuje se způsob pasivace povrchu geopolymerních a alkalicky aktivovaných materiálů připravených s použitím hydroxidu nebo vodního skla sodného, draselného, lithného či směsného jejich ponořením do roztoku nebo vystavením působení par kyseliny fluorovodíkové nebo jejích solí nebo kyseliny hexafluorokřemičité nebo jejích solí. Na povrchu materiálu se tvoří nerozpustná vrstva, která zvyšuje odolnost proti vodě, snižuje náchylnost pro tvorbu výkvětů a hygroskopicitu, snižuje alkalické pH a také vyluhovatelnost látek zabudovaných do struktury materiálu.

Způsob pasivace povrchu geopolymérů a alkalicky aktivovaných materiálů PV 2013-377

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu pasivace geopolymerních a alkalicky aktivovaných materiálů připravených s použitím hydroxidu nebo vodního skla sodného, draselného, lithného či směsného jejich ponořením do roztoku nebo vystavením působení par kyseliny fluorovodíkové nebo jejich solí nebo kyseliny hexafluorokřemičité nebo jejich solí za účelem zvýšení jejich odolnosti vůči působení vody a omezení tvorby výkvětů krystalizací rozpustných solí na jejich povrchu.

Dosavadní stav techniky

Za geopolymery jsou považovány anorganické polymerní materiály, které jsou připravovány z hlinitokřemičitanových materiálů jejich aktivací v zásaditém prostředí za normální teploty a tlaku. Typicky se používá reakce delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinu (metakaolinu) s vodním sklem nebo roztokem NaOH či KOH, při kterém vzniká struktura na obr. 1 [a].

Průběh alkalicko-křemičité reakce vyžaduje vysoké pH ($\text{pH} \geq 12$) a na materiálu tak zpravidla zůstává značné množství sodných iontů, které zvyšují rozpustnost, náchylnost k tvorbě výkvětů a hygroskopicitu povrchu [a] [b]. Pro omezení negativního vlivu nadbytku alkálie se často doporučuje použití hydroxidu draselného nebo draselného vodního skla, použití těchto látek je však dražší než použití hydroxidu sodného či sodného vodního skla.

Reference:

[a] F. Šoukal, T. Opravil, P. Ptáček, B. Foller, J. Brandštetr, P. Roubíček, Geopolymers – amorphous ceramics via solution, in: Some thermodynamic, structural and behavioral aspects of materials accentuating non-crystalline states, ed. J. Šesták, M. Holeček, J. Málek, Plzeň, 2009. ISBN 798-80-87269-06-0.

[b] V.D. Gluchovski, Gruntosilikaty. Grosstrojizdat, Kiev 1959.

Objasnění výkresů

Obr. 1: Idealizovaná struktura geopolymery (Gluchovsky [b]).

Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody řeší způsob pasivace povrchu geopolymery a alkalicky aktivovaných materiálů podle vynálezu, spočívající ve vytvoření málo rozpustné vrstvy na jejich povrchu působením fluoridů.

Předmětem vynálezu je způsob pasivace povrchu geopolymery a alkalicky aktivovaných materiálů připravených s použitím hydroxidu nebo vodního skla sodného, draselného, lithného či směsného jejich ponořením do roztoku nebo vystavením působení par kyseliny fluorovodíkové (HF) nebo jejích solí nebo kyseliny hexafluorokřemičité (H_2SiF_4) nebo jejích solí. Při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité vyšší než 10% se geopolymery nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku nebo ponechá vystavený působení par maximálně 1 minutu a při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité nižší než 10% se geopolymery nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku nebo ponechá vystavený působení 5 minut až 30 minut a poté se geopolymery nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá zcela vysušit.

Použitou solí kyseliny fluorovodíkové je v provedení podle vynálezu výhodně fluorid křemičitý (SiF_4) nebo fluorid boritý (BF_3).

Použitou solí kyseliny hexafluorokřemičité je podle jiného provedení podle vynálezu výhodně hexafluorkřemičitan vápenatý, hexafluorkřemičitan hořečnatý nebo hexafluorkřemičitan lithný.

Předmětem vynálezu je také použití geopolymery a alkalicky aktivovaných materiálů s povrchem pasivovaným způsobem podle vynálezu, volitelně v kombinaci s jinými vůči působení silných zásad neodolnými materiály, pro uložení a skladování toxických látek.

Povrch materiálu je způsobem podle vynálezu pasivován ve vodě odolnou vrstvou, jejíž síla závisí na koncentraci použitého roztoku nebo koncentraci par a času, po který je materiál vystavený jejich působení. Při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité větší než 10% se geopolymery nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku

nebo ponechá vystavený působení par několik sekund, maximálně 1 minutu a při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité menší než 10% se geopolymer nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku nebo ponechá vystavený působení několik minut, maximálně půl hodiny.

V důsledku alkalicko-křemičité reakce obsahuje vodný roztok v systému alkalicky aktivovaném sodným louhem nebo sodným vodním sklem kyselinu křemičitou (H_2SiO_3), včetně produktů její kondenzace a komplexní anion tetrahydroxohlinitanu ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$). Přítomnost fluoridového anionu má za následek srážení kryolitu (hexafluorohlinitan sodný, Na_3AlF_6). Kryolit je ve vodě nerozpustný, neboť součin rozpustností při činí pouze 0,04 g/100 ml vody při 20 °C. Dochází také ke změně mechanismu rozpouštění takto upravené vrstvy geopolymery z kongruentního rozpouštění na výrazně pomalejší rozpouštění inkongruentní. Při použití hydroxidu nebo vodního skla draselného, lithného či směšného (sodno-draselné atd.) se tvoří analogické sloučeniny K_3AlF_6 nebo Li_3AlF_6 .

Z roztoku je tak odstraněna nadbytečná alkálie, která negativně působí zejména tím, že se vyluhuje z hlinitokřemičité sítě a ve ²víklém silně alkalickém roztoku dochází k rozpouštění materiálu kvůli snížené odolnosti vůči působení vody. V průběhu několika minut (čas se prodlužuje s dobou zrání) dochází k vyloužení alkalického iontu z geopolymery do vodné fáze v takovém množství, že pH roztoku vzroste na hodnotu ≥ 12 a materiál se v silně zásaditém prostředí rychle rozpouští (vzorek A). Alkalické prostředí způsobuje tvorbu výkvětů na povrchu materiálu a zvyšuje hygroskopicitu materiálu. Vysrážením této alkálie klesá silně zásadité pH povrchu materiálu, které je zpravidla ≥ 12 .

Působení fluoridů, za současného vysrážení nadbytku alkálie ve formě kryolitu má za následek urychlení tvrdnutí materiálu, neboť vysrážením alkálie se zvyšuje rychlost polykondenzace kyseliny křemičité a vytvrzování kopolymerů a alkalicky aktivovaných materiálů. Upravený povrch má také zvýšenou odolnost vůči působení vlhkosti, sníženou náchylnost k tvorbě výkvětů, sníženou hygroskopicitu povrchu geopolymery a sníženou vyluhovatelnost látek inkorporovaných do struktury geopolymery a alkalicky aktivovaných materiálů. Díky těmto vlastnostem mají materiály s pasivovaným povrchem zlepšené vlastnosti pro uložení a skladování toxických látek.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1:

Pasivace povrchu geopolymery ponořením do roztoku kyseliny fluorovodíkové

V tomto typu příkladu byly použity běžné geopolymerní směsi připravené smísením metakaolinu a sodného vodního skla v hmotnostním poměru 1 : 1,75; metakaolinu a draselného vodního skla v hmotnostním poměru 1 : 1,40 nebo metakaolinu a lithného vodního skla v hmotnostním poměru 1 : 12.

Po důkladném smísení obou komponent a zatumnutí geopolymery až do stavu, kdy směs není plastická, byl materiál ve všech případech ošetřený ponořením do roztoku 10% kyseliny fluorovodíkové na 1 minutu. Z povrchu vzorku se zbytky pasivačního roztoku poté odstranily jeho omytím ve vodě a geopolymery s pasivovaným povrchem se nechal řádně vysušit. V jednom z provedení byla nanášena vrstva všech tří typů geopolymery připravených podle tohoto příkladu na tři sklíčka a pasivace povrchu proběhla způsobem popsaným v tomto příkladu. V porovnání s vrstvou vzorku původního neošetřeného geopolymery na sklíčku je při ponoření sklíček do vody v kádince ve všech případech na pohled zřejmý vodní zákal u vzorků neošetřených geopolymery vlivem rozpouštění geopolymery v silně alkalickém prostředí způsobeném vyloužením alkálie do vody. Vysrážením hexafluorokřemičitanu sodného (1), draselného (2) a lithného (3) na povrchu kopolymeru jeho pasivací se zabránilo vyloužení alkálie do roztoku a následnému rozpouštění geopolymery v silně alkalickém prostředí a tvorbě výkvětů na jeho povrchu.

Příklad 2:

Pasivace povrchu geopolymery působení par kyseliny fluorovodíkové HF nebo kyseliny hexafluorokřemičité SiF_4

V následujícím typu příkladu provedení vynálezu byla použita geopolymerní směs připravená smísením metakaolinu a draselného vodního skla v hmotnostním poměru 1 : 1,40. Po důkladném smísení obou komponent a zatumnutí geopolymery až do stavu, kdy směs není plastická, byl materiál vystavený 10 minut proudě par 8% HF nebo 5% SiF_4 . Vzorek se poté ošetřil omytím ve vodě a důkladným vysušením.



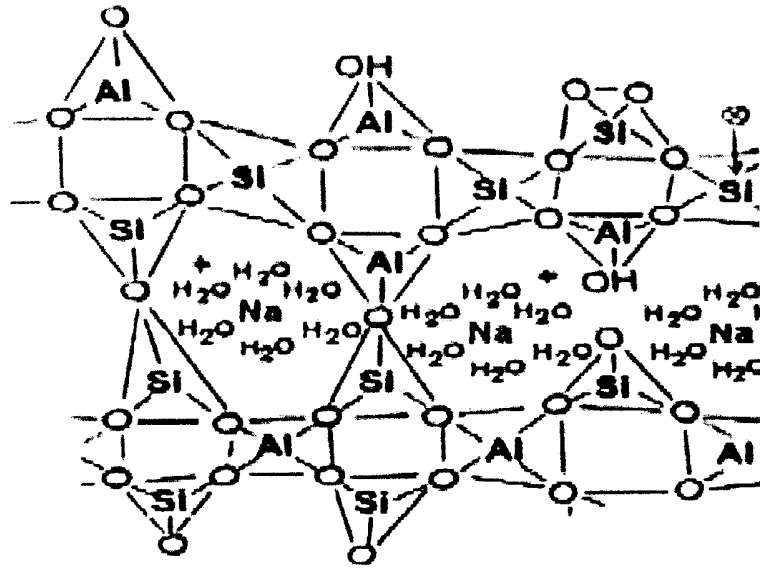
V jednom z provedení byla nanесena vrstva geopolymerní směsi připravená smísením metakaolinu a draselného vodního skla připravená podle tohoto příkladu na sklíčko a pasivace povrchu proběhla způsobem popsáným v tomto příkladu. V porovnání s vrstvou vzorku původního neošetřeného geopolymery na sklíčku je při ponoření sklíček do vody v kádince na pohled zřejmý vodní zákal u vzorku neošetřeného geopolymery vlivem jeho rozpouštění v silně alkalickém prostředí způsobeným vyloužením alkálie do vody. Pasivací povrchu vzorku působením par HF nebo SiF₄ se dosáhlo odolnosti povrchu vůči působení vody.

Průmyslová využitelnost

Pasivací povrchu podle vynálezu získávají geopolymery a alkalicky aktivované materiály vyrobené s použitím hydroxidu sodného nebo sodného vodního skla, jakožto finančně nejméně nákladného způsobu alkalické aktivace, vyšší odolnost, stabilitu a užitnou hodnotu. Omezení náchylnosti k tvorbě výkvětů zlepšuje vlastnosti těchto materiálů také z hlediska estetického. Po úpravě je možné tyto materiály použít v kombinaci s jinými vůči působení silných zásad neodolnými materiály. Díky snížené vyluhovatelnosti látek zabudovaných do struktury kopolymeru po pasivaci povrchu mají tyto materiály větší využitelnost pro uložení a skladování toxických látek.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob pasivace povrchu geopolymérů a alkalicky aktivovaných materiálů, **vyznačující se tím, že** geopolymér nebo alkalicky aktivovaný materiál se ponoří do roztoku nebo vystaví působení par kyseliny fluorovodíkové nebo jejích solí nebo kyseliny hexafluorokřemičité nebo jejích solí, přičemž při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité vyšší než 10% se geopolymér nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku nebo ponechá vystavený působení par maximálně 1 minutu a při koncentraci kyseliny fluorovodíkové nebo kyseliny hexafluorokřemičité nižší než 10% se geopolymér nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá ponořený v roztoku nebo ponechá vystavený působení par 5 minut až 30 minut a poté se geopolymér nebo alkalicky aktivovaný materiál ponechá zcela vysušit.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** solí kyseliny fluorovodíkové je fluorid křemičitý a fluorid boritý.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** solí kyseliny hexafluorokřemičité je hexafluorkřemičitan vápenatý, hexafluorkřemičitan hořečnatý nebo hexafluorkřemičitan lithný.
4. Použití geopolymérů a alkalicky aktivovaných materiálů s povrchem pasivovaným způsobem podle nároků 1 až 3 nebo v kombinaci s jinými vůči působení silných zásad neodolnými materiály pro uložení a skladování toxických látek.



Obr. 1