

(19)



(10) **LT 5304 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **5304**

(51) Int. Cl. (2006): **C04B 24/00**

(21) Paraiškos numeris: **2004 024**

(22) Paraiškos padavimo data: **2004 03 04**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2005 09 26**

(45) Patento paskelbimo data: **2006 01 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

**Kęstutis SASNAUSKAS, LT
Vytautas SASNAUSKAS, LT
Mindaugas DAUKŠYS, LT
Danutė PALUBINSKAITĖ, LT**

(73) Patento savininkas:

Kauno technologijos universitetas, Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

**Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, Patentinės patikėtinės Aurelijos Šidlauskienės firma,
K. Būgos g. 29, LT-44326 Kaunas, LT**

(54) Pavadinimas:

Lignosulfonatinio plastiklio modifikavimo būdas

(57) Referatas:

Siūlomas išradimas priskiriamas lignosulfonatinio plastiklio modifikavimui. Lignosulfonatinio plastiklio modifikavimo būdas, apimantis žaliavos apdirbimą natrio šarmu bei tolesnį hidroterminį apdorojimą, besiskiriantis tuo, kad lignosulfonatinio plastiklio modifikaciją vykdo normaliose sąlygose, filtruojant lignosulfonatinį plastiklį per hidrosodalitą arba nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą arba hidrosodalitą sumaišo su lignosulfonatinio plastikliu ir po tam tikro laiko atskiria nuo lignosulfonatinio plastiklio tirpalo, nudekantuojuant.

Kristalinis ceolitas - hidrosodalitas naudotas lignosulfonatinio plastifikuojančio priedo modifikavimui. Ištirtas ir patvirtintas modifikuoto plastifikuojančio priedo efektyvumas cemento tešlos ir skiedinio hidratacijos procesams. Normalaus tirštumo cementinės tešlos su modifikuotu lignosulfonatinio plastikliu rišimosi trukmė sutrumpėjo nuo 17 iki 23 % (esant tam pačiam priedo kiekiui), o naudojant skiedinį su modifikuotu lignosulfonatinio plastikliu stipris gniuždant po 3, 7 ir 28 parų kietėjimo gautas didesnis atitinkamai 43; 55 ir 11 %.

Siūlomas išradimas priskiriamas lignosulfonatinio plastifiklio modifikavimui. Ištirtas modifikuoto plastifikuojančio priedo efektyvumas cemento tešlos ir skiedinio hidratacijos procesams. Modifikuoto plastifiklio cemento tešlos ir skiedinio hidratacijos proceso lėtinantis poveikis yra mažesnis negu nemonifikuoto lignosulfonatinio plastifiklio, esant tam pačiam plastifikuojančio priedo kiekiui. Naudojant modifikuotą plastifiklį (esant tam pačiam plastifikuojančio priedo kiekiui) rišimosi trukmė sutrumpėjo, o skiedinio bandinių stipris gniuždant padidėjo.

Žinomas betono mišinių lignosulfonatinio plastifikuojančio priedo paruošimo būdas, kuomet intensyviai maišant pridedama į 15 % lignosulfonatinio plastifiklio vandeninį tirpalą molio ir pelenų, esant santykiui 1 : 1-2. Po minėto apdirbimo atskiriamos nuosėdos nuo filtrato. Gautas filtratas neutralizuojamas su natrio sulfatu, esant santykiui 1:1-3 ir tirpalas homogenizuojamas. Paruošimo trukmė 2 – 4 h [žiūr. buv. TSRS aut. liud. Nr.1437357, TPK C 04 B 24/18, 1988].

Taip pat žinoma lignosulfonatinio plastifiklio modifikavimui skirto priedo paruošimo technologija, kuomet maišoma turbulentinėje maišyklėje 27 –33 % lignosulfonatinio plastifiklio vandeninį tirpalą su durpių pelenais, esant jų santykiui 1:1 (nuo sausųjų medžiagų kiekio). Procesui pasibaigus nuosėdos atskiriamos nuo skysčio [žiūr. buv. TSRS aut. liud. Nr.1512948, TPK C 04 B 24/18, 1988].

Minėtų lignosulfonatinio plastifiklio priedo paruošimo būdų trukumai yra: palyginti ilga paruošimo trukmė, papildomų cheminių medžiagų būtinybė bei reikalinga speciali įranga tirpalo maišymui. Tai apsunkina, brangina bei daro sudėtingą lignosulfonatinio plastifiklio paruošimo – modifikavimo technologiją.

Artimiausia pateiktam išradimui yra lignosulfonatinio plastifiklio modifikavimui skirto priedo paruošimo technologija naudojant hidroterminį apdorojimą. Lignosulfonatinio plastifiklio tirpalas sumaišomas su NaOH 6 – 20 % (nuo lignosulfonatinio plastifiklio masės), gautas tirpalas hidrotermiškai apdorojamas autoklave 150 –170 °C temperatūroje 40 – 60 min, atvėsintas ir pridedama NaOH, Na₂SO₄ ir polietilenglikolio [žiūr. buv. TSRS aut. liud. Nr.1551687, TPK C 04 B 24/18, 1982].

Trūkumas tas, kad hidroterminiam apdorojimui reikalinga speciali įranga, aukšta temperatūra bei papildomi cheminiai reagentai.

Pateikto išradimo tikslas - sutrumpinti ir supaprastinti lignosulfonatinio plastiklio modifikavimui skirtą priedo paruošimo technologiją, tuo pačiu sumažinti produkto savikainą, pagerinti cemento tešlos ir skiedinio hidratacijos procesus, naudojant technogenines žaliavas, sprendžiamos gamtos užterštumo problemos.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad lignosulfonatinio plastiklio modifikavimo būdas, apimantis žaliavos apdirbimą natrio šarmu bei tolesnį hidroterminį apdorojimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lignosulfonatinio plastiklio modifikaciją vykdo normaliose sąlygose, filtruojant lignosulfonatinį plastiklį per hidrosodalitą arba nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą arba hidrosodalitą sumaišo su lignosulfonatinio plastikliu ir po tam tikro laiko atskiria nuo lignosulfonatinio plastiklio tirpalo, nudekantuojuant.

Lignosulfonatiniai plastikliai yra plačiausiai naudojami kaip hidrofiliniai - plastifikuojantys priedai. Ypač tikslinga šį priedą naudoti riebiuose betono mišiniuose, tai yra mišiniuose su dideliu kiekiu rišamosios medžiagos. Siekiant sumažinti techninių lignosulfonatų lėtinantį poveikį cemento hidratacijai, jie yra modifikuojami. Modifikavimo poveikis pasireiškia didelio molekulinio svorio techninių lignosulfonatų nusėdiniu iš sulfitinio mielių raugo (SMR), naudojant įvairius koagulantus. Kaip koagulantai naudojami įvairūs cheminiai reagentai, tarp jų ir šarmai.

Lignosulfonatinio plastiklio modifikavimas sintetiniais ceolitais grindžiamas jų kaip „molekulinių sietų“ veikimo principu. Ištirta modifikuoto lignosulfonatinio plastiklio įtaka: poveikis normalaus tirštumo cementinei tešlai, cementinės tešlos rišimosi trukmėms, skiedinio technologinėms ir fizikinėms - mechaninėms savybėms.

1. pav. 90°C temperatūroje 0,5 valandos sintetinto bandinio rentgenodifraktograma. Pradinis molinis Na_2O ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; H_2O santykis buvo 2: 0,02:1 :10.

2 Pav. 90 °C temperatūroje, 0,5 valandos sintetinto bandinio JR spektrograma. Pradinis molinis Na_2O ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; H_2O santykis buvo 3 : 0,026 :1 : 30.

Lignosulfonatinio plastiklio modifikavimo būdas yra realizuojamas taip: atlikus sintetinio ceolito - hidrosodalito sintezę pastarasis panaudojamas lignosulfonatinio

plastiklio modifikavimui. Ištirtas lignosulfoninio plastiklio lėtinantis poveikis cementinės teslos hidratacijai.

Gautu sintetiniu ceolitu - hidrosodalitu modifikuojamas lignosulfonatinio plastiklio priedas. Tyrimams naudotas bevandenis nemodifikuotas lignosulfonatinio plastiklio priedas, gautas iš UAB "Betonika". Susintetintas hidrosodalitas adsorbavo lignosulfoninio plastiklio sudėtyje esančias stambiamolekulines redukuojančias medžiagas (angliavandenius, organines rūgštis ir jų junginius) ir dėl to sumažėjo techninių lignosulfonatų lėtinantis poveikis cemento hidratacijai.

Hidrosodalitas modifikuoja lignosulfonatinį plastiklį normaliose sąlygose, filtruojant lignosulfonatinį plastiklį per hidrosodalitą arba nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą arba hidrosodalitą sumaišo su lignosulfonatinio plastikliu ir po tam tikro laiko atskiria nuo lignosulfonatinio plastiklio tirpalo, nudekantuojanč.

Ištirtas techninių lignosulfonatų lėtinantis poveikis cemento hidratacijai, t. y. nustatytos cementinės teslos rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės, kai cementinėje tesloje nėra priedo, su nemodifikuotu lignosulfoniniu plastikliu, su trimis metodais modifikuotu lignosulfoniniu plastikliu. Palygintos skiedinio be priedo ir su priedais stipruminės savybės, t. y. skiedinio tankis ir stipris gniuždant po 3, po 7 ir po 28 parų.

Pavyzdžiai

1 pavyzdys: hidrosodalito sintezei naudotos AlF_3 gamybos atliekos, kaip SiO_2 ir Al^{3+} šaltinis bei natrio šarmas. Cheminės analizės metodu nustatyta, kad AlF_3 atliekose-silikagelyje buvo: $w = 70,24\%$, $\text{SiO}_2 = 93,6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,88\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,78\%$, $\text{CaO} = 1,49\%$, $\text{F} = 0,25\%$.

Į natrio šarmo tirpalo nustatytą kiekį pridedamas apskaičiuotas technogeninio silikagelio kiekis (1 lent.), tai yra AlF_3 gamybos atlieka (SiO_2 ir Al^{3+} šaltinis). Žematemperatūre (90°C) kristalizacija vyko šarmams atspariuose stikliniuose induose, įdėtuose į termostatus. Gautas mišinys - suspensija maišoma maišytuvu (60 aps/min). Sintezė - kristalizacija vyko 0,5 valandos. Kristalizacijai pasibaigus, nuosėdos buvo nufiltruotos per Biuchnerio piltuvą. Reakcijos eigoje be pagrindinio produkto susidaro ir natrio fluoro (NaF) priemaiša, kuri išplaunama distiliuotu vandeniu. Gauti reakcijos sintezės produktai išdžiovinti $\sim 100^\circ\text{C}$ temperatūroje. Rentgenogramos ir IR spektrinė analizė patvirtino, kad reakcijos produktuose vyrauja hidrosodalitas (1, 2 pav.).

1 lentelė. Žematemperatūre hidrosodalito sintezė, naudojant AlF_3 gamybos atliekas

Eil. Nr.	Na_2O mol	Al_2O_3 mol	SiO_2 mol	H_2O mol	Sintezės sąlygos	Sintezės produktai
1.	2,0	0,026	1	10	90°C 0,5h	HS
2.	2,0	0,018	1	10	90°C 0,5h	HS

Į natrio šarmo tirpalo nustatytą kiekį pridedamas apskaičiuotas technogeninio silikagelio kiekis (1 lent.), tai yra AlF_3 gamybos atlieka (SiO_2 ir Al^{3+} šaltinis). Žematemperatūre (90°C) kristalizacija vyko šarmams atspariuose stikliniuose induose, įdėtuose į termostatus. Gautas mišinys - suspensija maišoma maišytuvu (60 aps/min). Sintezė - kristalizacija vyko 0,5 valandos. Kristalizacijai pasibaigus, nuosėdos buvo nufiltruotos per Büchnerio piltuvą. Reakcijos eigoje be pagrindinio produkto susidaro ir natrio fluorida (NaF) priemaiša, kuri išplaunama distiliuotu vandeniu. Gauti reakcijos sintezės produktai išdžiovinti ~100°C temperatūroje. Rentgenogramos ir IR spektrinė analizė patvirtino, kad reakcijos produktuose vyrauja hidrosodalitas (1, 2 pav.).

Gautu sintetiniu ceolitu - hidrosodalitu modifikuojamas lignosulfonatinis plastiklis. Modifikavimas atliktas filtravimo būdu. Tyrimams naudotas bevandenis nemodifikuotas lignosulfonatinio plastiklio priedas, gautas iš UAB "Betonika". Susintetintas hidrosodalitas adsorbavo lignosulfonatinio plastiklio sudėtyje esančias stambiamolekulinės redukuojančias medžiagas (angliavandenius, organines rūgštis ir jų junginius) ir dėl to sumažėjo techninių lignosulfonatų lėtinantis poveikis cemento hidratacijai.

2 lentelė. Normalaus tirštumo cemento tešlos rišimosi pradžia ir pabaiga

Eil. nr.	Priedai	Priedų kiekis, %	V/C	Rišimosi trukmė, min	
				pradžia	Pabaiga
1.	Be priedų	-	25,0	240	330
2.	LST nemodifikuotas	0,25	22,1	65	475
		0,75	21,7	105	150
3.	LST _m filtravimu	0,25	22,1	45	420
		0,75	21,7	100	150
4.	LST _m vakuumavimu	0,25	22,1	50	415
		0,75	21,7	90	150
5.	LST _m sumaišant ir nudekantuoju	0,25	22,1	40	395
		0,75	21,7	80	150

Ištirtas techninių lignosulfonatų lėtinantis poveikis cemento hidratacijai, t. y. nustatytos cementinės tešlos rišimosi pradžios ir pabaigos trukmės, kai cementinėje tešloje nėra priedo, su nemodifikuotu lignosulfonatinio plastikliu ir su modifikuotu lignosulfonatinio plastikliu. Tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje eil. nr.3.

Normalaus tirštumo cementinės tešlos su modifikuotų lignosulfonatinių plastiklių rišimosi trukmės gautos 45/420 min (esant 0,25% priedo kiekio) ir 100/150 min (0,75%), o cementinės tešlos su nemodifikuotu lignosulfonatinio plastikliu - 65/475 min (0,25 %) ir 105/150 min (0,75%).

Palygintos fizikinės – mechaninės skiedinio be priedo ir su priedais stipruminės savybės (3 lent.)

Naudojant skiedinį su modifikuotu lignosulfonatinio plastikliu stipris gniuždant po 3, 7 ir 28 parų kietėjimo gautas didesnis: 11,08; 16,74; 20,72 MPa (esant 0,25% priedo kiekio), nei skiedinio su nemodifikuotu lignosulfonatinio plastikliu – atitinkamai stipriai gniuždant buvo: 6,04; 9,63; 22,69 MPa.

3 lentelė. Skiedinio tankio ir stiprio gniuždant kitimas

Priedai	Priedo kiekis, %	V/C	R, MPa, po parų			ρ , kg/m ³ , po parų		
			3	7	28	3	7	2
Be priedų	-	0,59	10,55	16,59	24,55	2139	2141	2128
LST ne-modifikuotas	0,25	0,59	6,04	9,63	22,69	2030	2065	2032
	0,75	0,61	0,02	5,36	14,51	1875	1912	1828
LST _m filtravimu	0,25	0,59	11,08	16,74	20,72	1998	2059	2016
	0,75	0,61	4,60	14,49	18,65	1970	1980	1942
LST _m vakuumavimu	0,25	0,59	8,02	16,83	26,45	2027	2046	2019
	0,75	0,61	2,14	10,72	21,30	1949	1959	1908
LST _m sumaišant ir nudekantuoju	0,25	0,59	12,61	21,52	25,49	2032	2033	2019
	0,75	0,61	6,56	11,45	18,05	1883	1940	1840

R – stipris gniuždant, MPa; ρ - tankis, kg/m³.

2 pavyzdys: kristalinio hidrosodalito sintezė vyko analogiškai kaip 1 pavyzdyje. Gautu sintetiniu ceolitu - hidrosodalitu modifikuojamas lignosulfonatinio plastiklio priedas. Lignosulfonatinio plastiklio priedo modifikavimas atliktas vakuumavimo būdu (filtruojama Biuchnerio piltuvu sudarant vakuumą).

Tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje eil. nr.4. Normalaus tirštumo cementinės tešlos su modifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu, rišimosi trukmės sutrumpėjo iki 50/415 min (esant 0,25% priedo kiekio) ir 90/150 min (0,75%), lyginant su cementinės tešlos su nemodifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu, kur rišimosi trukmės buvo 65/475 min (0,25 %) ir 105/150 min (0,75%).

Palygintos fizikinės - mechaninės skiedinio savybės be priedo ir su priedais, t. y. skiedinio skiedinio tankis ir stipris gniuždant po 3, po 7 ir po 28 parų (3 lent.)

Naudojant skiedinį su modifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu stipris gniuždant po 3, 7 ir 28 parų kietėjimo gautas didesnis: 8,02; 16,83; 26,45 MPa (esant 0,25% priedo kiekio), nei skiedinio su nemodifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu – atitinkamai stipriai gniuždant buvo: 6,04; 9,63; 22,69 MPa.

3 pavyzdys: kristalinio hidrosodalito sintezė vyko analogiškai kaip 1 pavyzdyje. Gautu sintetiniu ceolitu - hidrosodalitu modifikuojamas lignosulfonatinio plastiklio priedas. Lignosulfonatinio plastiklio priedo modifikavimas atliktas hidrosodalitą sumaišius su lignosulfonatiniu plastikliu ir po tam tikro laiko atskyrus nuo lignosulfonatinio plastiklio tirpalo.

Tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje eil. nr. 3. Normalaus tirštumo cementinės tešlos su modifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu, rišimosi trukmės sutrumpėjo iki 40/395 min (esant 0,25% priedo kiekio) ir 80/150 min (0,75%), lyginant su cementinės tešlos su nemodifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu, kur rišimosi trukmės buvo 65/475 min (0,25 %) ir 105/150 min (0,75%).

Palygintos fizikinės - mechaninės skiedinio savybės be priedo ir su priedais, t. y. skiedinio skiedinio tankis ir stipris gniuždant po 3, po 7 ir po 28 parų (3 lent.).

Naudojant skiedinį su modifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu stipris gniuždant po 3, 7 ir 28 parų kietėjimo gautas didesnis: 12,61; 21,52; 25,49 MPa (esant 0,25% priedo kiekio), nei skiedinio su nemodifikuotu lignosulfonatiniu plastikliu – atitinkamai stipriai gniuždant buvo: 6,04; 9,63; 22,69 MPa.

Išradimo apibrėžtis

7

Lignosulfonatinio plastiklio modifikavimo būdas, apimantis žaliavos apdirbimą natrio šarmu bei tolesnį hidroterminį apdorojimą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lignosulfonatinio plastiklio modifikaciją vykdo normaliose sąlygose, filtruojant lignosulfonatinį plastiklį per hidrosodalitą arba nufiltruoja per Biuchnerio piltuvą arba hidrosodalitą sumaišo su lignosulfonatinio plastikliu ir po tam tikro laiko atskiria nuo lignosulfonatinio plastiklio tirpalo, nudekantuojan.

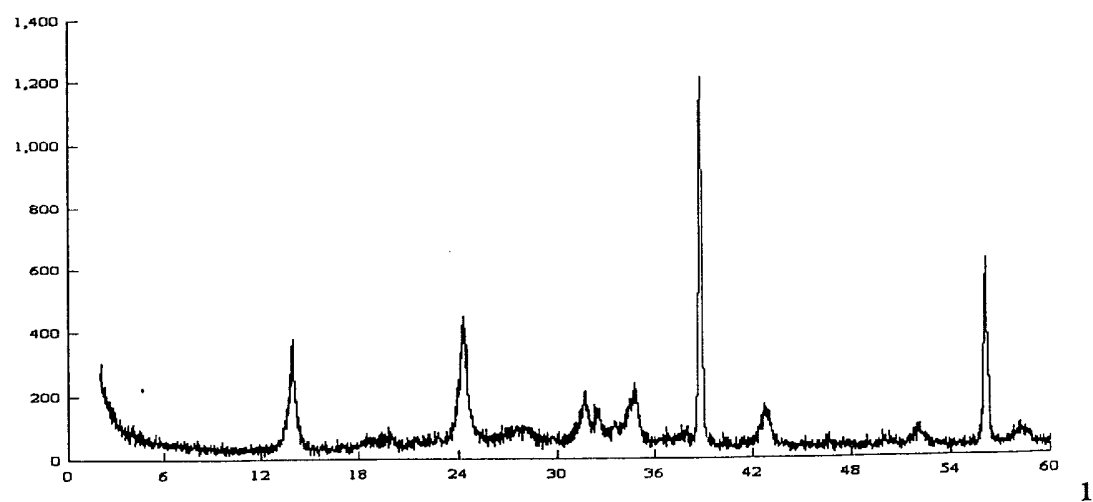


Fig. 1

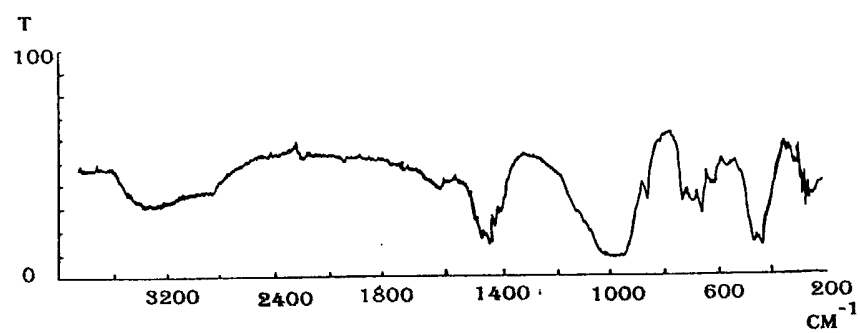


Fig. 2