

(19)



(10) **LT 5756 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5756**

(51) Int. Cl. (2011.01): **C04B 22/00**

(21) Paraiškos numeris: **2010 109**

(22) Paraiškos padavimo data: **2010 12 21**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2011 06 27**

(45) Patent paskelbimo data: **2011 08 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:

Gintautas SKRIPKIŪNAS, LT
Danutė VAIČIUKYNIENĖ, LT
Vytautas SASNAUSKAS, LT
Mindaugas DAUKŠYS, LT

(73) Patent savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Ramunė GARŠVIENĖ, Dūkštų g. 28-20, LT-07171 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Kompozicinis ceolitinis priedas ir jo gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai, būtent statybinėms medžiagoms, tiksliau statybinių medžiagų priedams, būtent kompoziciniams ceolitiniais priedams ir jų gamybos būdams. Išradimo tikslas - sukurti pigesnį kompozicinį ceolitinį priedą, pasižymintį geresnėmis eksploatacinėmis, mechaninėmis savybėmis. Taip pat išradimo tikslas yra sukurti pigesnį kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdą. Kompoziciniame ceolitiniame priede, apimančiame ceolitą ir cementą, ceolitas yra sintetinis, o kompozicinis priedas dar apima aliuminio hidroksidą, esant tokiame komponentų santykiui, masės %:

ceolitas - 1-30,

aliuminio hidroksidas - 0,5-5,

cementas - likęs kiekis.

Kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdu, apimančiu komponentų susmulkinimą specialiame įrenginyje ir jų sumaišymą, ceolitą ir aliuminio hidroksidą susmulkina malūne iki cemento dalelių dydžio ir sumaišo su cemento dalelėmis.

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai, būtent statybinėms medžiagoms, tiksliau statybinių medžiagų priedams, būtent kompoziciniams ceolitiniais priedams ir jų gavimo būdams.

Yra žinomas kompozicinis ceolitinis priedas, į kurio sudėtį įeina ceolitas, natrio sulfatas, cementas, plastiklis (žiūr. RU patentą Nr. 225376, C04B 22/08, pub. 2004).

Taip pat yra žinomas kompozicinis ceolitinis priedas, sudarytas iš ceolito, cemento, superplastiklio ir mikrosilikos, esant tokiam komponentų santykiui, masės %: cementas - 80-85; superplastiklis - 2,0-3,5; mikrosilika - 10-12; ceolitas- likęs kiekis (žiūr. RU patentą Nr. 2 298 535, C04B 22/00, pub. 2007).

Šio žinomo techninio sprendimo trūkumai yra nepakankamai geros eksploatacinės, mechaninės, deformacinės charakteristikos, taip pat ir didelė savikaina, nes nenumatytas pigių gamybos atliekų panaudojimas.

Yra žinomas kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas, susidedantis iš ceolito ir plastiklio susmulkinimo iki savitojo paviršiaus $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ ir jo visų komponentų: ceolito, natrio sulfato ir plastiklio smulkinimo (žiūr. RU patentą Nr. 225376, C04B 22/08, pub. 2004).

Taip pat yra žinomas kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas, susidedantis iš komponentų: ceolito, cemento, superplastiklio ir mikrosilikos susmulkinimo greitaegiame malūne, kurio sukimosi greitis 3000-6000 apsisukimų per minutę ir jų sumaišymo, o taip pat papildomo 10-15 minučių visų komponentų maišymo ciklinio veikimo maišiklyje prieš susmulkinimą (žiūr. RU patentą Nr. 2 298 535, C04B 22/00, pub. 2007).

Šio žinomo techninio sprendimo trūkumai yra brangumas, nes turi būti naudojamas brangi aparatūra - greitaigis malūnas ir ciklinio veikimo maišiklis, kadangi pagal šį techninį sprendimą kompozicinio priedo gavimui būtinas ne tik

dalelių smulkinimas, bet ir mechanocheminis poveikis (paminėtame greitaigiamame malūne sumaltuose mišiniuose atsiranda kristalizacijos centrai ir prasideda cheminiai pokyčiai bei virsmai). Šiuo techniniu sprendimu nenumatyta kompozicinį ceolitinį priedą gaminti iš pigių gamybos atliekų.

Išradimo tikslas yra pagerinti eksploatacines, mechanines, deformacines charakteristikas ir pasiūlyti ekonomišką kompozicinį ceolitinį priedą.

Taip pat išradimo tikslas yra sukurti pigesnį kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdą.

Šis tikslas pasiekiamas tuo, kad kompoziciniame ceolitiniam priede, apimančiame ceolitą ir cementą, ceolitas yra sintetinis, o kompozicinis priedas dar apima aliuminio hidroksidą, esant tokiam komponentų santykiui, masės %:

ceolitas	- 1 - 30
aliuminio hidroksidas	- 0,5-5
cementas	- likęs kiekis,

Be to sintetinis ceolitas yra žematemperatūris ceolitas, turintis natrio ir kalcio katijonų. O taip pat žematemperatūris ceolitas yra Na-A ceolito ir kalciumo pakeistojo ceolito mišinys, kur kalciumo pakeistojo ceolito kiekis mišinyje yra nuo 1 iki 50 %.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būde, apimančiame komponentų susmulkinimą specialiaame įrenginyje ir jų sumaišymą, ceolitą ir aliuminio hidroksidą susmulkina malūne iki cemento dalelių dydžio, ir sumaišo su cemento dalelėmis.

Be to prieš ceolito ir aliuminio hidroksido susmulkinimą malūne iki cemento dalelių dydžio ir sumaišymo su cemento dalelėmis, atlieka ceolito sintezę iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, natrio ir aliuminio hidroksidų, kur minėtas sausas medžiagas sumaišo iki vienalytės masės, vėliau užpila vandeniu ir maišo iki vienalytės suspensijos, po to laiko 1-3 valandas 95-105°C temperatūroje.

Taip pat tuo, kad sintezės reakcijos produktus dar filtruoja per Biuchnerio piltuvą, po to išplauna perteklinį natrio hidroksido kiekį vandeniu, gautus produktus išdžiovina 60-100°C temperatūroje per 24 valandas, susmulkina ir persijuoja per 0,315-0,5 mm sieta.

Taip pat tikslas pasiekiamas ir tuo, kad išdžiovintus ir persijotus sintezės produktus modifikuoja tirpios kalcio druskos tirpalu, jį maišydami su minėtais produktais 40-80°C temperatūroje 5-15 minučių.

Optimalūs komponentų, įeinančių į kompozicinio ceolitinio priedo sudėtį, kiekiai, nustatyti atliekant eksperimentus.

Išradime pateikiamas kompozicinis ceolitinis priedas yra iliustruojamas pavyzdžiais.

1 kompozicinio ceolitinio priedo pavyzdys. Priedo sudėtis masės % tokia: sintetinis žematemperatūris ceolitas - 4,7 % (buvo naudotas Na-A ceolito ir kalciu įterpto ceolito mišinys iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, kur pastarojo kiekis mišinyje yra 45 procentai), aliuminio hidroksidas – 0,6, cementas (portlandcementis) - likęs kiekis.

2 kompozicinio ceolitinio priedo pavyzdys. Priedo sudėtis masės % tokia: sintetinis žematemperatūris ceolitas- 9,3 (buvo naudotas Na-A ceolito ir kalciu įterpto ceolito mišinys iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, kur pastarojo kiekis mišinyje yra 50 procentų), aliuminio hidroksidas – 1,1, cementas (portlandcementis) - likęs kiekis.

3 kompozicinio ceolitinio priedo pavyzdys. Priedo sudėtis masės % tokia: sintetinis žematemperatūris ceolitas - 14 %, (buvo naudotas Na-A ceolito ir kalciu įterpto ceolito mišinys iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, kur pastarojo kiekis mišinyje yra 40 procentų), aliuminio hidroksidas - 1,7, cementas - likęs kiekis.

4 kompozicinio ceolitinio priedo pavyzdys. Priedo sudėtis masės % tokia: sintetinis žematemperatūris ceolitas - 18,6 % (buvo naudotas Na-A ceolito ir kalciu įterpto ceolito mišinys iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, kur pastarojo kiekis mišinyje yra 45 procentai), aliuminio hidroksidas – 2,1, cementas - likęs kiekis.

Paminėti kompozicinio ceolitinio priedo pavyzdžiai išbandyti užpylus reikiamą kiekį vandens ir suformavus cementinės teslos bandinius 2x2x2 cm., kur vandens ir cemento santykis visų minėtų pavyzdžių bandiniuose yra pastovus 0,55.

Kompozicinio ceolitinio priedo, o taip pat cementinio akmens su šiuo ceolitiniu priedu mechaniniai rodikliai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė

Eil. Nr.	Rodiklis	Etalonas (be priedo)	1 pavyzdys	2 pavyzdys	3 pavyzdys	4 pavyzdys
1	Stipris gniuždant po 3 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, MPa	13,09	16,74	19,07	21,69	23,37
2	Stipris gniuždant po 7 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, MPa	19,11	24,36	28,98	31,71	36,15
3	Stipris gniuždant po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, MPa	39,52	44,13	48,74	48,50	48,04
4	Tankis po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis; kg/m ³	1780	1812	1858	1833	1832
5	Ca(OH) ₂ kiekis cementiniame akmenyje po 3 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis	11,9		5,3		4,2
6	Ca(OH) ₂ kiekis cementiniame akmenyje po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis	15,0		7,6		6,5

Gniuždymo stiprio bandymai atlikti pagal LST EN 196-2 standarto reikalavimus, o Ca (OH)₂ kiekio bandymai – pagal termogravimetrinę analizę.

Pareikštas kompozicinis ceolitinis priedas pasižymi nedidele savikaina, geromis mechaninėmis, eksploatacinėmis savybėmis.

Pareikštas kompozicinis ceolitinis priedas gali įeiti į cementinio akmens sudėtį, žymiai sumažindamas Ca(OH)₂ kiekį cementiniame akmenyje po 3 parų

kietėjimo normaliomis sąlygomis o taip pat ir po 28 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis. Tada sumažėja korozijos tikimybė, padidėja cementinio akmens tankumas ir sumažėja poringumas, dėl to mažėja vandens pralaidumas. Didėjant tankiui, didėja ir cementinio akmens stipris.

Be to, pareikštas kompozicinis ceolitinis priedas gali įeiti į betono, skiedinių sudėtį, pagerindamas jų eksploatacines, mechanines charakteristikas.

Išradime pateikiamas kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas yra iliustruojamas pavyzdžiais.

1 pavyzdys

Kompleksiniam ceolitiniam priedui gauti naudota aliuminio fluorida (AlF_3) gamybos atlieka, susidedanti iš dalelių (apie $20,5 \text{ m}^2/\text{g}$ savitojo paviršiaus), o taip pat natrio hidroksidas NaOH ir aliuminio hidroksidas $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Aliuminio fluorida AlF_3 gamybos atliekoje SiO_2 yra 51,28 %; Al_2O_3 - 12,67 %.

Ceolito pradinių medžiagų $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ molinis santykis lygus $2 : 1 : 2 : 10$. Imama AlF_3 gamybos atliekos 234 g, aliuminio hidroksido -126 g ir pridedama natrio hidroksido 160g. Pradinės sausos medžiagos kruopščiai sumaišytos iki vienalytės masės. Po to užpilamas reikiamas, t. y 180 g, kiekis vandens ir maišoma iki vienalytės skystos suspensijos. Sintezė atliekama nemaišomose suspensijose 2 valandas 95°C temperatūroje.

Po dviejų sintezės valandų atvėsę reakcijos produktai filtruojami per Biuchnerio piltuvą. Perteklinis natrio hidroksido kiekis išplaunamas vandeniu. Gauti sintezės produktai išdžiovinami 80°C temperatūroje per 24 valandas ir persijojami per 0,315 mm smulkumo sieta.

Nustatyta, kad susintetintame ceolite yra: $\text{SiO}_2 = 28.6 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 37,9 \%$; $\text{Na}_2\text{O} = 14.1 \%$.

Išdžiovintus ir persijotus sintezės produktus modifikuoja tirpios kalcio druskos – kalcio chlorido (CaCl_2) tirpalu, jį maišydami su minėtais produktais 80°C temperatūroje 5 minutes.

Modifikuoto sintetinio ceolito sudėtis: $\text{SiO}_2 = 29,3 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36,5 \%$; $\text{Na}_2\text{O} = 7,3 \%$; $\text{CaO} = 7,5 \%$ ir jis yra sudarytas iš Na-A ceolito ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 2164\text{H}_2\text{O}$) ir kalciu įterpto ceolito $(\text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$ mišinio.

Po to minėtą sintetinį ceolitą ir aliuminio hidroksidą susmulkina rutuliniame malūne iki cemento (portlandcemenčio) dalelių dydžio, ir sumaišo su portlandcemenčio dalelėmis.

Kompozicinio ceolitinio priedo gavimui imta masės %: sintetinio ceolito - 4,4, aliuminio hidroksido - 0,6, portlandcemenčio - 95.

2 pavyzdys analogiškas 1 pavyzdžiui, tačiau kompozicinio ceolitinio priedo gavimui imami kiti sintetinio ceolito, aliuminio hidroksido, ir portlandcemenčio kiekiai masės %: sintetinio ceolito imta 11, aliuminio hidroksido - 4, portlandcemenčio - 85.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kompozicinis ceolitinis priedas, apimantis ceolitą ir cementą, besiskiriantis tuo, kad ceolitas yra sintetinis, o kompozicinis priedas dar apima aliuminio hidroksidą, esant tokiame komponentų santykiui, masės %:

ceolitas	-	1 - 30
aliuminio hidroksidas	-	0,5 - 5
cementas	-	likęs kiekis
2. Kompozicinis ceolitinis priedas pagal 1 punktą besiskiriantis tuo, kad sintetinis ceolitas yra žematemperatūris ceolitas, turintis natrio ir kalcio katijonų.
3. Kompozicinis ceolitinis priedas pagal 2 punktą besiskiriantis tuo, kad žematemperatūris ceolitas yra Na-A ceolito ir kalciumo pakeistojo ceolito mišinys, kur kalciumo pakeistojo ceolito kiekis mišinyje yra nuo 1 iki 50 %
4. Kompozicinio ceolitinio priedo pagal 1-3 punktus gavimo būdas, apimantis komponentų susmulkinimą specialiaame įrenginyje ir jų sumaišymą besiskiriantis tuo, kad ceolitą ir aliuminio hidroksidą susmulkina malūne iki cemento dalelių dydžio ir sumaišo su cemento dalelėmis.
5. Kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas pagal 4 punktą besiskiriantis tuo, kad prieš ceolito ir aliuminio hidroksido susmulkinimą malūne iki cemento dalelių dydžio ir sumaišymo su cemento dalelėmis, atlieka ceolito sintezę iš aliuminio fluorida gamybos atliekos, natrio ir aliuminio hidroksidų, kur minėtas sausas medžiagas sumaišo iki vienalytės masės, vėliau užpila vandeniu ir maišo iki vienalytės suspensijos, po to laiko 1 - 3 valandas 95 - 105°C temperatūroje.

6. Kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas pagal 5 punktą b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sintezės reakcijos produktus dar filtruoja per Biuchnerio piltuvą, po to išplauna perteklinį natrio hidroksido kiekį vandeniu, gautus produktus išdžiovina 60-100°C temperatūroje per 24 valandas, susmulkina ir persijuoja per 0,315-0,5 mm sieta.

7. Kompozicinio ceolitinio priedo gavimo būdas pagal 6 punktą b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad išdžiovintus ir persijotus sintezės produktus modifikuoja tirpios kalcio druskos tirpalu, jį maišydami su minėtais produktais 40-80°C temperatūroje 5 - 15 minučių.