

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 010**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-03-31**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-10-10**

(71) Pareiškėjas:
**Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT**
(72) Išradėjas:
**Olga KIZINIEVIČ, LT
Yahor TRAMBITSKI, LT
Viktor KIZINIEVIČ, LT**

LT 2022 010 A

(54) Pavadinimas:

Nedegtų molio produktų su biopolimero priedu gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso ekologiško statybinių medžiagų sričiai ir gali būti pritaikytas nedegto molio produktų gamyboje. Išradime siūlomas būdas gaminti nedegto molio produktus su modifikuoto biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio, priedu. Molio masė ruošama iš tokių komponentų: hidrožėrutinis molis ir retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelis. Nauja yra tai, kad panaudojant modifikuoto biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio, turinčio skirtingas krakmolo koncentracijas, masėje kiekį, gauti molio produktai, kurių susitraukimas 4,1–4,9 %, gniuždymo stipris 9,5–11,2 MPa, tankis – ne mažiau kaip 2000 kg/m³, drėgmės sorbcija – 160–180 g/m², atsparumas vandens erozijai – aukštas.

NEDEGTŲ MOLIO PRODUKTŲ SU BIOPOLIMERO PRIEDU GAVIMO BŪDAS

Išradimas priklauso ekologiškų statybinių medžiagų pramonei, tiksliau nedegtų molio produktų sričiai ir gali būti pritaikytas gaminant ekologiškus nedegtus molio produktus panaudojant modifikuoto biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio, priedą. Išradimas gali būti pritaikytas gaminant nedegto molio produktus, nes modifikuoto biopolimero (retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio) priedas pakeičia nedegto molio struktūrą, o statybos produktai pasižymi aukštomis eksploatacinėmis savybėmis.

Šiuo metu pasaulyje ir Lietuvoje ekologiškų statybinių medžiagų paklausa auga. Įvairūs molio gaminiai priskiriami prie ekologiškų statybinių medžiagų, nes jų gamyboje paprastai naudojamos natūralios iškastinės žaliavos. Tokios medžiagos neturi neigiamo poveikio žmogaus sveikatai ir gamtai, o pastatas, naudojant molio medžiagas, neturi taip vadinamo „sergančio namo sindromo“ (PSO, Pasaulinė sveikatos organizacija).

Pagrindinis nedegtų molio gaminių panaudojimo privalumas yra aukšta mikroklimato patalpose kokybė, nes žemas drėgmės lygis gali išsausinti odą, gerklę ir nosies kanalus bei sukelti erzinančių statinių elektros kibirkščių, didelis drėgmės lygis gali sukelti pelėsių ir bakterijų dauginimąsi ir gali sukelti kondensacijos problemų ant šaltų paviršių. Tačiau dažnai tokie gaminiai turi neaukštas mechanines savybes ir ribotą atsparumą vandens poveikiui.

Yra žinomi būdai gaminti įvairios paskirties nedegtus molio gaminius panaudojant įvairius priedus. Patento autoriai US 10669205 B2 siūlo gaminti gaminius panaudojant molį (5–40 % pagal masę), gipsą (5–35 % pagal masę) ir įvairaus dydžio 6–20 mm (3–20 % pagal masę) arba 2–6 mm (3–15 % pagal masę) užpildus ir papildomai bent vienas iš užpildų 600 μm – 2 mm (10–40 % pagal masę), 200–600 μm (10–30 % pagal masę), 60–200 μm (3–15 % pagal masę). Suformuotus gaminius reikia džiovinti 15–20 °C temperatūroje 14–24 parų. Gipsas, prieš panaudojant, buvo termiškai apdorotas 80–200 °C temperatūroje 24 val., kad išgaruotų chemiškai surištas vanduo. Tokių gaminių gniuždymo stipris siekia 2–7 MPa.

Patento KR 100348688 B1 autoriai siūlo naudoti 50–90 % molio, 2–30 % kalkių, 4–48 % aukštakrosnių šlako, 0,04–0,9 % šarmo (NaOH, KOH, Ca(OH)₂), druskos (CaSO₄, CaCl₂, NaCl), skystas stiklas), tam kad būtų gauti nedegti padidinto stiprumo (gniuždymo stipris) molio gaminiai. Patente KR20000003904 A siūloma gaminti gaminius iš 56–88 % taip vadinamo lioso (nuosėdinės uolienos sudarytos iš smulkaus molio ir smėlio dalelių), 0,5–2,5 % kalkių, 0,5–2,5 % įvairių augalinės kilmės priedų, 0,5–2,5 % balto molio ir 0,5–2,5 % kietmedžio anglies miltelių. Komponentai yra maišomi su vandeniu ir iš paruoštos masės formuojami nedegti

gaminiai. Patento autoriai teigia, kad tokių gaminių fizikinės-mechaninės savybės yra tinkamos naudojant gaminius mažaaukščių pastatų statyboje.

Patente US 6656994 B1 aprašomos statybinės medžiagos, kurių pagrindą sudaro molis, gamyba. Autoriai siūlo molio medžiagų gamyboje, kaip papildomus priedus nuo bendros priedų masės, naudoti vandenyje disperguojamo kopolimero (40-99 % pagal masę) ir alkoksilinto emulsiklio (0,5–10 % pagal masę) priedus. Molis turi būti išdžiovintas 120 °C temperatūroje 24 val. Gaunamų medžiagų gniuždymo stipris svyruoja nuo 0,9 MPa iki 16,2 MPa, lenkimo stipris yra 0,3–7 MPa ribose, susitraukimas 1–4 mm/m. Atsparumas vandeniui buvo nustatytas laikant 6 dienas 20 °C temperatūroje, vėliau buvo tikrinami gaminiai ar nesuminkštėjo, sutrupėjo ir pan. Buvo nustatyta, kad priklausomai nuo priedų kiekio, atsparumas vandeniui gali būti nuo labai gero (skalė 1, pagal autoriaus patentą) iki labai blogo (skalė 6, pagal autoriaus patentą).

Autoriai US 9944855 B2 siūlo stabilizuoti ir pagerinti molio/dirvožemio gaminių savybes panaudojant iki 0,5–1,0 % ksantano dervos biopolimero priedą. Įrodyta, kad 0,5 % ksantano dervos biopolimero priedas padidina gaminių lenkimo stiprį iki 200 kPa, kai vien tik molio/dirvožemio gaminių lenkimo stipris siekia 100 kPa, o papildomai įvedus 1,0 % anglies nanovamzdelių gaminių lenkimo stiprį iki 220 kPa. 1,0 % ksantano dervos biopolimero priedas padidina gaminių lenkimo stiprį iki 410 kPa.

Išvardintuose patentuose aprašyti įvairių nedegtų molio gaminių, panaudojant skirtingus priedus, gavimo būdai, kuriuose pagrindinis dėmesys skirtas gaminių fizikinėms-mechaninėms savybėms, mažiau nagrinėjamas medžiagų ilgaamžiškumas bei hidroskopinės savybės, taip pat minėtų gaminių gamyboje paprastai naudojama daug įvairių priedų, kurie turi būti papildomai apdoroti, o tai apsunkina dirbinių gamybos procesą bei reikalauja papildomų kaštų. Šiame išradime nedegtų molio produktų gavimo būdas apima tik du ingredientus t.y. panaudojamas molis ir modifikuotas biopolimeras, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelis. Panaudojimas leidžia padidinti nedegtų produktų gniuždymo stiprį, drėgmės sorbciją, ilgaamžiškumą (vandens erozija), užtikrinant apytiksliai 40 % didesnę gniuždymo stiprį, 14 % didesnę drėgmės sorbciją ir aukštą ilgaamžiškumą.

Siūlomo išradimo tikslas yra panaudojant 20 % skirtingos 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % ir 10 % koncentracijos retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio (RKH) formavimo masėje, iš hidrožerutinio molio, priedo kiekį, gauti nedegtus molio produktus, užtikrinant jų aukštas, tam tikrose ribose (susitraukimas ne daugiau 5 %, gniuždymo stipris ne mažiau kaip 9 MPa, tankis ne mažiau 2000 kg/m³) eksploatacines savybes bei pasižyminčius aukštomis drėgmę reguliuojančiomis savybėmis.

Siūlomi molio produktai yra nauji savo formavimo mišinio sudėties komponentais, jų kiekiais ir retrograduoto krakmolo hidrogelio (RKH) gavimo sąlygomis. Formavimo mišiniui paruošti buvo panaudotas (procentais pagal masę): 100 % molis ir 20 % skirtingos 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % ar 10 % koncentracijos retrograduoto krakmolo hidrogelis. Gaminant tokius gaminius biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio, retrogradavimo procesas buvo vykdomas užpilant krakmolą 90 °C temperatūros vandeniu ir maišant ne mažiau kaip 2 min., vėliau mišinys buvo 3 val. išlaikomas 150 °C temperatūroje, po to ataušinamas 20–22 °C temperatūroje 24 val.

Naudoto molio cheminė sudėtis (%) yra tokia: 48,76 – SiO₂, 17,43 – Al₂O₃, 5,53 – Fe₂O₃, 9,87 – CaO, 4,57 – MgO, 2,24 – K₂O, 0,42 – Na₂O, 11,18 – kaitmenys. Nustatyti molio mineralai yra H – hidrožerutis, Q – kvarcas, K – kaolinitas, Ls – lauko špatai (pav. 1). Molio plastiškumo indeksas 18. Naudojamas biopolimeras (kukurūzų krakmolos) sudarytas iš dviejų tipų α-gliukano, 62,6 % amilopektino ir 26 % amilozės. Molio žėručio sluoksnių labai daug molio struktūroje, jie yra maždaug 0,5–1,5 μm dydžio (pav. 2 a), visos krakmolo dalelės yra mažesnės nei 10–12 μm, krakmolo dalelių forma yra sferinė, dalelių paviršius lygus (pav. 2 b).

Molio gaminių su biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio, priedu gavimo būdas:

molio paruošimas (trupinimas, sijojimas per 1,25 mm sietą) → biopolimero paruošimas/modifikavimas (kukurūzų krakmolo retrogradavimo procesas: 1 etapas – krakmolo ir 90 °C temperatūros vandens maišymas (maišymas vykdomas ne mažiau kaip 2 min.); 2 etapas – gauto mišinio kaitinamas 150 °C temperatūroje 3 val.; 3 etapas – mišinio ataušinamas iki 20–22 °C temperatūros 24 val.) → komponentų maišymas (molis + 20 % retrograduoto, skirtingos koncentracijos, kukurūzų krakmolo hidrogelio maišymas ne mažiau kaip 3 min.) → produktų formavimas (plastiniu formavimo būdu) → produktų džiovinimas (20–25 °C temperatūroje, 45–55 % drėgnumo aplinkoje, 7–14 dienų).

Nedegto molio gaminiai gauti naudojant hidrožerutinį molį ir modifikuoto biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio priedą, lyginant su analogais, pasižymi apytiksliai 40 % padidėjusiu gniuždymo stipriu, sumažėjusiu susitraukimu, taip pat pasižymi aukštomis drėgmę reguliuojančiomis savybėmis. Optimalūs komponentų, įeinančių į formavimo masių sudėtis, kiekiai bei technologiniai parametrai nustatyti atliekant eksperimentus. Taikant šį modifikuoto biopolimero, retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio gavimo būdą, bei jį

maišant su moliu, gaunami nedegto molio produktai, kurių eksploatacinės savybės yra aukštesnės nei analogiškų produktų, pagamintų iš molio pridedant 20 % vandens. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai pateikti 1 lentelėje, 3 pav. ir 4 pav.

1 lentelė. Pagrindiniai išradimo esmę apibūdinantys požymiai ir privalumai

Formavimo mišinio sudėtis (%, pagal masę)			Tariamasis (bruto) sausasis tankis, kg/m ³	Susitraukimas, %	Gniuždymo stipris, N/mm ²	Vandens erozija, %	Drėgmės sorbcija, g/m ²
Molio kiekis	Vanduo	Retrograduoto krakmolo kiekis (krakmolo koncentracija)					
100	20	0	1990	5,1	6,8	Vidutinė (pav. 3b)	140 (pav. 4)
100	0	20 (2,5; 5,0; 7,5;10,0)	2010–2040	4,1–4,9	9,5–11,2	Aukšta (pav.3d)	160-180 (pav. 4)

Pastaba: Tariamasis (bruto) sausasis tankis nustatytas pagal LST EN 772-13:2003, susitraukimas pagal ASTM C326-09:2014, gniuždymo stipris LST EN 772-1:2011+A1:2015, vandens erozija pagal NZS 4298:2020, drėgmės sorbcija pagal ISO 24353:2008

Techninis-ekonominis tokių molio dirbinių gamybos būdo pagrindimas sekantis – panaudojant modifikuotą biopolimerą – 20 % skirtingos 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % ir 10 % koncentracijos retrograduoto kukurūzų krakmolo hidrogelio priedo kiekį, gaunami pagerintų eksploatacinių savybių (susitraukimas 4,1–4,9 %, gniuždymo stipris 9,5–11,2 MPa, tankis – ne mažiau kaip 2000 kg/m³, drėgmės sorbcija – 160–180 g/m², atsparumas vandens erozijai – aukštas) nedegto molio produktai. Gauti nedegto molio gaminiai galėtų būti naudojami kaip gyvenamųjų bei kitų pastatų vidaus mūro gaminiai.

Brėžinių paveikslų aprašymas

Pav. 1. Molio mineraloginė sudėtis (H – hidrožėrutis, Q – kvarcas, K – kaolinitas, Ls – lauko špatai)

Pav. 2. Molio (a) ir kukurūzų krakmolo (b) mikrostruktūros tyrimai

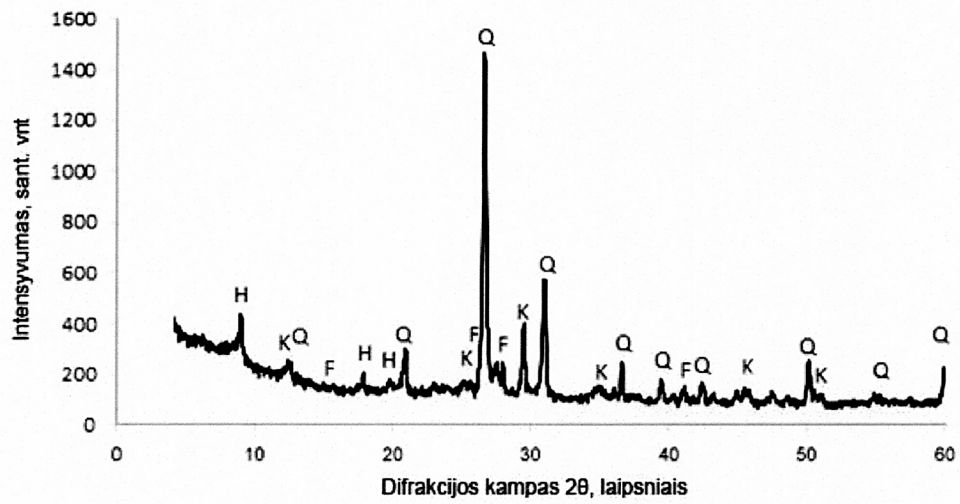
Pav. 3. Nedegto molio bandiniai prieš ir po vandens erozijos bandymo: a) nedegto molio su 20 % vandens kiekiu (pagal masę) gaminys prieš bandymą; b) nedegto molio su 20 % vandens kiekiu (pagal masę) gaminys po bandymo; c) nedegto molio su 20 % (2,5 % krakmolo koncentracija) retrograduoto krakmolo hidrogelio kiekiu gaminys prieš bandymą; d) nedegto molio su 20 % (2,5 % krakmolo koncentracija) retrograduoto krakmolo hidrogelio kiekiu gaminys po bandymo)

Pav. 4. Drėgmės sorbcijos tyrimų rezultatai (RKH – retrograduoto krakmolo hidrogelis)

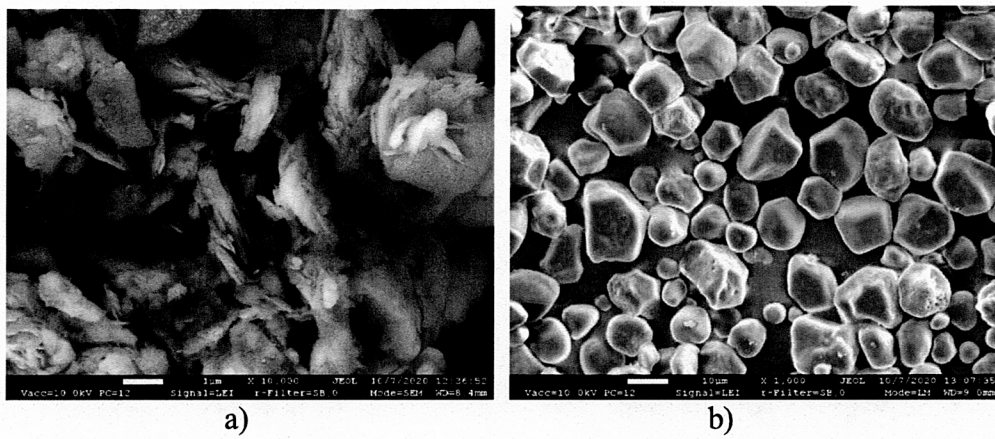
Išradimo apibrėžtis

1. Nedegtų molio produktų su biopolimero priedu gavimo būdas, kai naudojamas toks technologinis procesas – molis trupinamas/sijojamas, biopolimeras paruošiamas, mišinys maišomas, pusgaminis formuojamas plastiniu formavimo būdu, džiovinamas, **besiskiriantys** tuo, kad prieš panaudojimą biopolimeras modifikuojamas (krakmolas ir 90 °C temperatūros vanduo maišomas; mišinys kaitinamas 150 °C temperatūroje 3 val.; mišinys ataušinamas iki 20–22 °C temperatūros 24 val.) – gaunamas retrograduotas kukurūzų krakmolo hidrogelis;
2. Nedegtų molio produktų su biopolimero priedu gavimo būdas, pagal 1 punktą, **besiskiriantys** tuo, kad vanduo pakeičiamas skirtingos koncentracijos retrograduotu kukurūzų krakmolo hidrogelio priedu, esant tokiam komponentų formavimo masėse santykiui, masės, %: molis – 100; retrograduotas kukurūzų krakmolo hidrogelis (krakmolo koncentracija, %) – 20 (2,5 %; 5,0 %; 7,5 % ar 10,0 %).
3. Nedegtų molio produktų su biopolimero priedu gavimo būdas pagal 2 punktą, **besiskiriantys** tuo, kad skirtingos koncentracijos retrograduotas kukurūzų krakmolo hidrogelis, sąveikaudamas su moliu, užtikrina ne mažesnio nei 9 MPa stiprio ir 160-180 g/m² drėgmės sorbcijos vertes bei padidina ilgaamžiškumą.

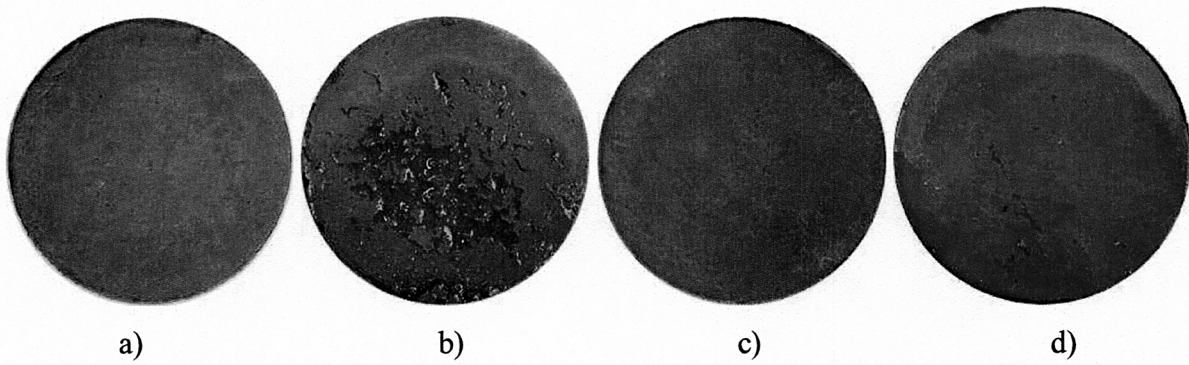
Brėžiniai



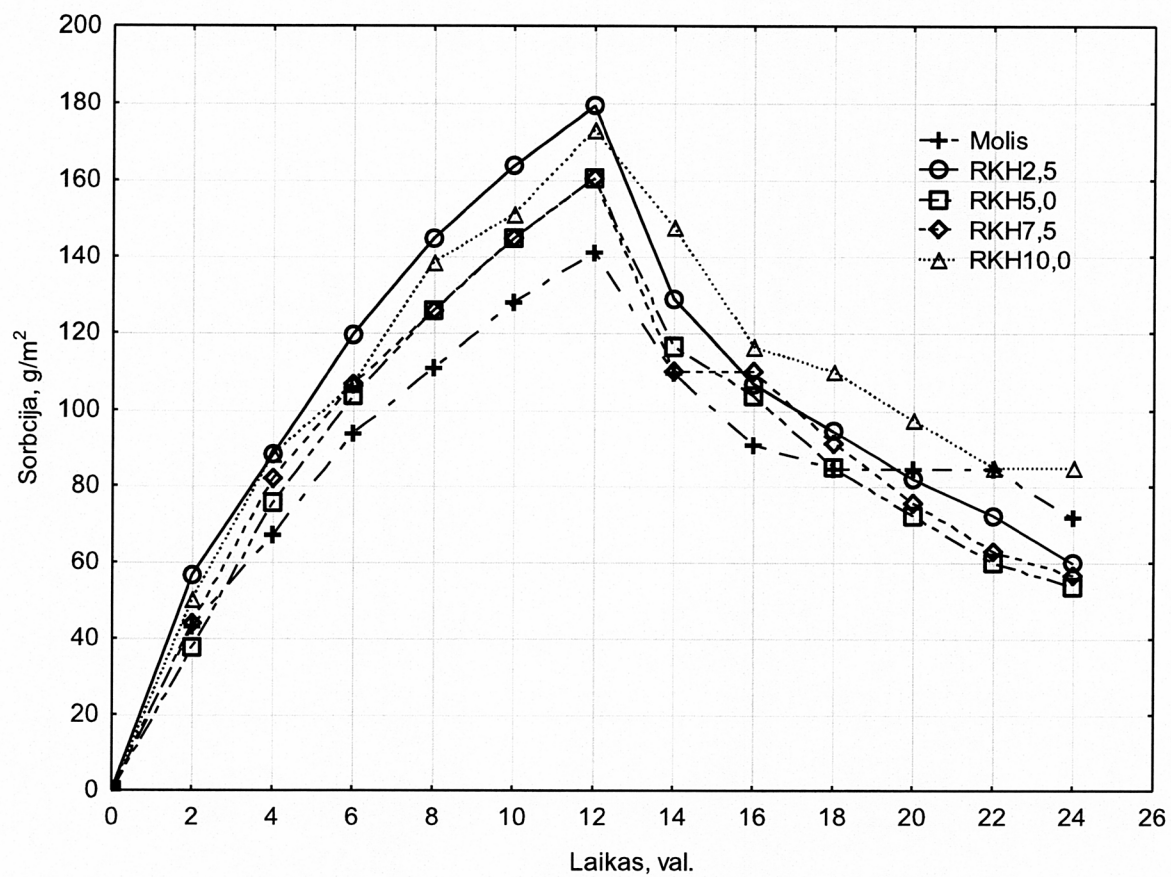
Pav. 1



Pav. 2



Pav. 3



Pav. 4