

Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(11) **LT 6927 B**

(51) Int. Cl. (2022.01):

C04B 38/00
C04B 18/00

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 550**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-09-15**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-03-25**
(45) Patento paskelbimo data: **2022-07-11**

(73) Patento savininkas:
Kauno technologijos universitetas, K.Donelaičio 73, 44029 Kaunas, LT
(72) Išradėjas:
Danutė VAIČIUKYNIENĖ, LT
Gintautas TAMOŠAITIS, LT
Dalia NIZEVIČIENĖ, LT
Aras KANTAUTAS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Otilija KLIMAITIENĖ, 35, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“, LT-03163 Vilnius, LT

LT 6927 B

(54) Pavadinimas:

Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono sudėtis ir gamybos būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas yra susijęs su porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono sudėtimi ir gamybos būdu, naudojant komunalinių atliekų pakuros pelenus, kalcio sulfato junginių turinčius priedus bei šarminį aktyvatorių ir plėtimąsi skatinančią medžiagą. Gauta medžiaga gali būti naudojama kaip lengvasis betonas, termoizoliacinių statybinių medžiagų pramonėje arba užpildas betono gamybai. Šiame darbe buvo atlikti eksperimentai, utilizuojant nenaudojamas pramonines atliekas: komunalinių atliekų pakuros pelenus, fosfogipsą ir gipskartonio plokščių maltas atliekas. Tokiu būdu, šis išradimas leidžia taupyti natūralius išteklius, naudojant mažiau pirminių žaliavų, ir sprendžia ekologines problemas mažinant taršą atliekomis arba jų sancaupas. Minėtas išradimas gali būti naudojamas porėto lengvojo betono gamybai naudojant rišiklį be portland-cemento.

IŠRADIMO SRITIS

Šis išradimas yra susijęs su porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono gamyba. Konkrečiau, išradimas atskleidžia porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono mišinio kompoziciją, bei tokio betono gamybos būdą, panaudojant komunalinių atliekų pakuros pelenus, kalcio sulfato junginių turinčius priedus, bei šarminį aktyvatorių ir plėtimąsi skatinančią medžiagą.

TECHNIKOS LYGIS

Iki šiol buvo žinomi porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono gavimo būdai, naudojant sudėtingas technologijas arba brangias rišamąsias medžiagas.

Patento paraiška WO2014141051A1 aprašo didelio stiprumo geopolimerinį kompozicinį akytą betoną. Šiame betone sudėtinį rišiklį sudaro: viena ar daugiau F klasės lakiųjų pelenų medžiagų (15 masės % turi ar mažiau kalcio oksido), viena ar daugiau gelio susidarymui reikalingų medžiagų ir vienas ar daugiau kietėjimo stipriklių. Minėtame kompoziciniame rišiklyje portlandcementis nenaudojamas. Šiame išradime ir patentinėje paraiškoje akytas betonas gaminamas naudojant F klasės lakiuosius pelenus (*Class F fly ash*), kurie gaunami, šiuo tikslu deginant antracitą ir bitumines anglis. Šio išradimo kontekste, minėti F klasės pelenai, jų gamyba ir naudojimas betono sudėtyje laikomi neekonomiškais ir neekologiškais.

JAV patento paraiška US2002073898 A1 (patentas US6818055B2, publikuotas 2002-06-20) aprašo porėtą silikatinę granuliuotą medžiagą ir jos pagaminimo būdą. Išradimas susijęs su porėta granuliuota silikatine medžiaga, užpildu, skirtu gaminti statybines medžiagas, tokias kaip lengvasis betonas, skiedinys, arba šilumą izoliuojantis tinkas. Minėta medžiaga sudaryta iš amorfinių arba kristalinių ir amorfinių pradinių medžiagų, susidedančių iš: 45–85% SiO_2 , 5–20% šarminio oksido, 5–30% žemės šarminio oksido ir 2–30% kitų oksidų (Al_2O_3 ir/arba Fe_2O_3). Pagal šį išradimą, pradiniai komponentai yra sudaryti iš kvarco miltelių ir/arba iš kito smulkiagrūdžio SiO_2 nešiklio, molio miltelių ir/arba molio miltelių, portlandcemenčio, kaustinės sodos ir mažiausiai iš vieno dujų priedo. Minėtas pradinių medžiagų mišinys aglomeruojamas 20°C–150°C temperatūroje esant normaliam slėgiui, kai vandens garų dalinis slėgis yra reguliuojamas. Tarpinis produktas susmulkinamas, prireikus rūšiuojamas, 700–1250°C temperatūroje sukepinamas, kurio metu vyksta bandinių pūtimasis. Šios medžiagos gamybai

reikalinga aukšta temperatūra ir yra naudojama daug pradinių medžiagų, todėl jos gamybos ir panaudojimo ekonominis bei ekologinis efektas gali būti nepakankami.

Porėto betono blokų gamyba naudojant naftos perdirbimo atliekas aprašoma Korėjos patentinėje paraiškoje KR20200031537A. Šis išradimas nagrinėja porėto betono gamybą, naudojant bent vieną iš rišamųjų medžiagų: aukštakrosnių šlako cementą, lakiųjų pelenų cementą ir paprastojo portlandcemenčio rišamasias medžiagas ir užpildą, sieros polimerą su priedais, kuriuose vandens rišklio medžiagų santykis yra nuo 15 iki 45%. Šiame išradime perdirbami šalutiniai pramoniniai produktai, tai yra, atliekos, o rišamąją medžiagą naudojamas cementas, kuris yra produktas, gaminamas iš pirminių žaliavų.

Porėto becemenčio molio kompozito betono gamybos būdas aprašytas patentinėje paraiškoje WO03089385A1. Porėto becemenčio molio kompozito betonas gaminamas naudojant šias pradines medžiagas: vandenį, užpildus, molį, aukštakrosnių šlaką ir kalkes. Naudojant šį porėtos medžiagos gamybos metodą, poros sukuriamos mechaniniu būdu suplakant ar sumaišant sudrėkintus užpildus. Porų dydis, struktūra ir kiekis priklauso nuo maišymo parametrų, ir tokio betono gamybos procese yra reikalinga speciali mišinio plakimo įranga, kurioje nustatomi reikiami minėti parametrai.

Kinijos patentinėje paraiškoje CN109574701A atskleidžiamas neautoklavinis nikelio šlako porėtų plytų gavimo būdas. Šiame išradime aprašyta nikelio šlako porėta plyta yra pagaminta neautoklaviniu būdu, ir sudaryta iš pagrindinės rišamosios medžiagos, vandens, putojimo agento ir priedo. Pagrindinę rišamąją medžiagą sudaro 25–50% nikelio šlako, 25–50% mineralinių miltelių, 10–20% cemento ir 5% gipso. Putojimo agentas pridedamas su vandenilio peroksido tirpalu, kurio koncentracija yra 30%, o putojančio agento dalis sudaro 1,0–2,2% bazinės rišamosios medžiagos dalies. Priedas susideda iš tirštinančių putų stabilizatoriaus ir sutvirtinančios medžiagos. Nikelio šlako porėtos plytos gaminamos neautoklaviniu būdu. Jos formuojamos esant 80–100°C temperatūrai, 2–3 MPa CO₂ dujų slėgiui ir laikomos 2–6 val. Tuo metu vyksta karbonizacija. Naudojant kalcio sulfato gamybos žaliavą, esant tam tikram CO₂ dujų slėgiui galima sukurti stabilų karbonatą. Užpildžius tarpus tarp porų karbonatu, sustiprinama porų struktūra, todėl gaminiai įgauna tam tikrą stiprumą. Šiame išradime porėtos struktūros sudarymui naudojamas specifinės sąlygos ir įranga. Struktūrai sukurti reikalingi papildomi finansiniai kaštai,

kurie didina gaminio kainą.

Šiam išradimui artimiausias yra Kinijos patentinėje paraiškoje CN107043273A aprašytas geopolimerinis dujų lengvasis betonas ir jo paruošimo būdas. Pradines betono kompozicijos medžiagas sudaro šlako ir pelenų miltelių mišiniai, šarmo aktyvatorius, neorganiniai ypač lengvi užpildai, polimero milteliai, neorganiniai pluoštai, vandenilio peroksidas kaip cheminis putojimo agentas, putojimo katalizatorius, neorganinis porėtas nešiklis ir putų stabilizatorius. Dujų geopolimero betono paruošimo būdas apima šiuos etapus: įvairių komponentų sumaišymą ir gamybą pagal tam tikrą santykį. Toks lengvas betonas gali būti naudojamas energiją taupančiai žemos temperatūros ir normalaus slėgio pastatų izoliacijai, mažinant sienų svorį ir mažinant CO₂ kiekį. Išmetamų teršalų kiekio mažinimas prisideda prie ekologinės ir ekonominės naudos gerinimo. Galima smarkiai sumažinti statybų ir medžiagų sąnaudas. Šio metodo trūkumas yra tas, kad mišinį sudaro labai daug sudedamųjų dalių ir priedų, kurie įtakoja bandinių galutines savybes. Manoma, kad vien tik šlako ir pelenų įtaka bandinio savybėms nėra tokia ryški, bet yra reguliuojama priedais ir papildomomis medžiagomis. Papildomų medžiagų ir priedų naudojimas pagerina bandinio savybes, tačiau padidina gamybos kainą.

Įvertinus aukščiau apžvelgtuose technikos lygio šaltiniuose aprašytų betonų ir jų gamybos būdų trūkumus, šiame išradime yra numatyta pagerinti kelias betono ir jo gamybos charakteristikas. Pagal šį išradimą, yra sukurtas specialios sudėties šarmu aktyvuotų rišamųjų medžiagų porėtas dujų betonas, kurio sudėtyje ir gamybos procese vietoje brangių pirminių žaliavų ir produktų yra panaudojamos tam tikros atliekos, todėl neteršiama aplinka, o minėtos sudėtinės medžiagos nieko nekainuoja arba turi simbolinę kainą. Šiame išradime betono sudėčiai gali būti panaudojami komunalinių atliekų deginimo pakuros pelenai, tai yra, struktūroje rišamąją medžiagą sudaro be cementinės deginimo atliekos, kurios, aktyvuotos šarmu, rišasi ir sukuria porėtą betono struktūrą. Taip pat, porėtoje betono struktūroje poros yra sukuriamos reaguojant cheminiams reagentams, todėl betono ir jo produktų (plytų, blokelių) gamybos procese nereikalinga speciali betono mišinio plakimo įranga.

TRUMPAS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šis išradimas atskleidžia porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono specialią sudėtį (kompoziciją) ir betono gamybos būdą, panaudojant komunalinių ir pramoninių

atliekų pakuros pelenus, kalcio sulfato junginių turinčius priedus, bei šarminį aktyvatorių ir plėtimąsį skatinančią medžiagą. Gauta medžiaga gali būti naudojama kaip lengvasis betonas, termoizoliacinių statybinių medžiagų pramonėje arba užpildas betono gamybai. Taikant minėtą išradimą, yra utilizuojamos kitur nepanaudojamos atliekos, sprendžiamos ekologinės problemos, mažinama aplinkos tarša ir atliekų sankaupos, naudojama mažiau pirminių ir brangesnių žaliavų. Minėtas išradimas gali būti naudojamas gaminti porėtą lengvąjį betoną, jame nenaudojant portlandcemenčio rišiklio.

Išradime yra aprašytas porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono gavimo būdas, naudojant komunalinių atliekų deginimo pakuros pelenų atliekas, fosfogipsą, gipskartonių plokščių gipso atliekas, vandeninio peroksido tirpalą ir šarminį aktyvatorių. Įdiegus šį išradimą pramoniniu būdu, galima gauti porėtą lengvojo betono struktūrą, kurios porų dydį ir kiekį galima reguliuoti keičiant mišinio porėtumą sukuriančio dujų daro kiekį. Šiame išradime komunalinių atliekų deginimo pakuros pelenų atliekos buvo naudotos kaip aliumosilikatinis pakaitalas, o iki šiol nenaudotos fosfogipso arba gipso atliekos kaip kalcio šaltinis. Artimiausiame CN107043273A išradime, kaip aliumosilikatinis pakaitalas ir kalcio šaltinis, buvo naudotas šlakas ir pelenai. Šiame išradime betono mišinio porėtumą sukuriančio dujų daro funkcijas atlieka iki šiol nenaudotas vandenilio peroksido tirpalas, o artimiausiame CN107043273A išradime naudojami keli porėtos struktūros susidarymo aktyvatoriai, reguliatoriai ir stabilizatoriai.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Priedamos schemos, brėžiniai ir grafikai yra išradimo aprašymo sudedamoji dalis ir pateikti kaip nuoroda į galimą išradimo įgyvendinimą, bet neturi riboti išradimo apimtį. Brėžiniai nebūtinai atitinka išradimo detalių mastelį. Detalės, kurios nėra būtinos aiškinant išradimo veikimą ir neturi ryšio, nėra pateikiamos.

1 pav. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono bandinių su fosfogipso priedu gniuždymo stiprio priklausomybė nuo tankio;

2 pav. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono bandinių su gipso atliekos priedu gniuždymo stiprio priklausomybė nuo tankio;

3 pav. a-b Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono bandinių su fosfogipso priedu: (a) su gipso atliekos priedu (b) nuotrauka.

DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Betono mišinio sudėtis ir paruošimas. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono aliumosilikatinis pakaitalas yra komunalinių atliekų pakuros pelenai. Jie sumalami ir išdžiovinami 100°C temperatūroje. Jų savitojo paviršiaus plotas pagal Bleino metodą buvo $S = 294,2 \text{ m}^2/\text{kg}$. Vidutinė buitinių atliekų pakuros pelenų oksidinė sudėtis masės % pateikiama 1 lentelėje.

1 lentelė. Buitinių atliekų pakuros pelenų oksidinė sudėtis, masės %

Oksidinė medžiaga	Kiekis pelenų sudėtyje, masės %
SiO ₂	44,51
CaO	22,37
K ₂ O	4,44
P ₂ O ₅	2,79
MgO	2,05
Al ₂ O ₃	1,75
Fe ₂ O ₃	0,62
Na ₂ O	0,99
MnO	0,32
SO ₃	0,10
TiO ₂	0,09
ZnO	0,08
SrO	0,03
Cl	0,02
CO ₂	19,83

Kaip kalcio šaltinis, betono mišinyje gali būti panaudotas pushidratinis fosfogipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) arba malta gipso kartono plokščių vidinio užpildo atliekos, kurių sudėtyje vyrauja dihidratis kalcio sulfatas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Pushidratinis fosfogipsas paimamas nuo karuselinio filtro ir išdžiovinamas $100 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Gipskartonio atliekos sutrupinamos plaktukiniu trupintuvu, malamos rutuliniu malūnu ir dehidratuojamos $160 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Vidutinė fosfogipso ir gipso

kartono plokščių atliekos oksidinės sudėtis masės % yra pateikiama 2 lentelėje.

2 lentelė. Fosfogipso ir gipskartonio atliekos oksidinė sudėtis, masės %

Oksidinės medžiagos pavadinimas	Kiekis fosfogipso sudėtyje, masės %	Kiekis gipskartonio atliekos sudėtyje, masės %
CaO	38,60	39,8
SO ₃	53,48	40,9
SiO ₂	0,37	2,64
Fe ₂ O ₃	0,03	0,434
Al ₂ O ₃	0,13	0,626
F	0,14	–
MgO	0,04	1,24
P ₂ O ₅ bendras	0,82	0,01
CO ₂	–	6,04
H ₂ O	6,40	8,3

Kaip šarminis aktyvatorius yra naudojamas natrio šarmo vandeninis tirpalas.

Pradinis vandenilio peroksido vandeninis 30% tirpalas buvo naudojamas kaip betono porėtumą sukuriantis dujodaras. Naudojant dujodarą – vandenilio peroksido tirpalą, sausųjų bandinių poringumas išaugo 10%, lyginant su bandiniais be dujodaro.

Išradimo įgyvendinimo variantus iliustruoja šie pavyzdžiai:

1 pavyzdys. Šiame pavyzdyje yra pateikiamos kelios betono mišinio sudėtys, sumaišytos skirtingomis komponentų proporcijomis, o mišinyje gipso priedu yra naudojamas fosfogipsas. Kelių betono bandinių gamybai naudotos mišinio komponentų proporcijos (masės %) pateikiamos 3 lentelėje.

3 lentelė. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono komponentų mišiniai, ir masės %

Bandinių serijos	Pelenai	Fosfogipsas	NaOH	V/K*	V/H ₂ O ₂ **
FG0	88,50	0,00	11,50	0,33	18,5
FG5	84,52	4,45	11,03	0,33	18,5
FG10	80,57	8,95	10,47	0,33	18,5

FG15	76,51	13,50	9,99	0,33	18,5
FG20	72,46	18,12	9,42	0,34	18,5
FG25	68,31	22,77	8,93	0,34	18,5

*V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis;

**V/H₂O₂ - vandens ir vandenilio peroksido tirpalo santykis.

2 pavyzdys. Šiame pavyzdyje yra pateikiamos kelios betono mišinio sudėtys, sumaišytos skirtingomis komponentų proporcijomis, o mišinyje gipso priedu yra naudojamos gipso atliekos iš gipskartonio plokščių. Kelių betono bandinių gamybai naudotos mišinio komponentų proporcijos (masės %) pateikiamos 4 lentelėje.

4 lentelė. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono komponentų mišiniai, ir 20 masės %

Bandinių serijos	Pelenai	Gipso atliekos	NaOH	V/K*	V/H ₂ O ₂ **
G0	88,50	0,00	11,50	0,33	18,5
G5	84,52	4,45	11,03	0,33	18,5
G10	80,57	8,95	10,47	0,33	18,5
G15	76,51	13,50	9,99	0,33	18,5
G20	72,46	18,12	9,42	0,34	18,5
G25	68,31	22,77	8,93	0,34	18,5

*V/K – vandens ir kietų medžiagų santykis;

**V/H₂O₂ - vandens ir vandenilio peroksido tirpalo santykis

Pirmiausia, pelenai ir kalcio sulfatinės medžiagos pasveriamos, remiantis 3 ir 4 lentelėmis, tada šių sausų medžiagų mišiniai homogenizuojami. Natrio šarmo tirpalas paruošiamas, ištirpinus reikiamą natrio šarmo kiekį vandenyje. Po to, kambario temperatūros natrio šarmo tirpalas supilamas į minėtą homogenizuotą sausų medžiagų mišinį ir išmaišomas iki vienalytės konsistencijos. Po to, į gautą tešlą supilamas reikiamas vandenilio peroksido kiekis ir vėl tešla permaišoma iki vienalytės masės, kuri po to supilama į formas. Izoliuoti nuo aplinkos, bandiniai formose kambario temperatūroje išlaikomi 1 paros laikotarpiu, kurio metu vyksta bandinių ir porų juose pūtimasis. Po paros bandiniai ar gaminiai (plytelės, blokeliai) išformuojami, supjaustomi į pageidaujamo tūrio mažesnius bandinius ar gaminius, ir kietinami 24 valandas, 60 - 65 °C temperatūroje.

Po 26 parų buvo nustatytos bandinių fizikinės ir mechaninės savybės. Remiantis tyrimų rezultatais (1 ir 2 pav.) galima teigti, kad gniuždymo stipris priklauso nuo bandinių tankio. Optimalus, praktiškai pritaikomas, bandinių tankis yra 1000–1100 kg/m³. Tai įgalina pasiekti didesnį kaip 3 MPa gniuždymo stiprį, esant optimaliam porų kiekiui ir pasiskirstymui bandinyje arba gaminyje (3 pav.).

APIBRĖŽTIS

1. Porėto šarmu aktyvuotų pelenų betono mišinio kompozicija, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad apima šiuos komponentus:

- sudegintų komunalinių ar pramoninių atliekų pelenai - 100-80% masės,
- kalcio sulfato priedas - 0-20% masės;
- porėtumo dujodaras: vandenilio peroksido tirpalas – 2% masės.

2. Betono mišinio kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad pelenų šarminiam aktyvavimui naudojamas natrio šarmo vandeninis tirpalas.

3. Betono mišinio kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad optimalus kalcio sulfato priedo kiekis yra 5-10% masės.

4. Betono mišinio kompozicija pagal 1 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad kalcio sulfato priedas yra gipsas.

5. Betono mišinio kompozicija pagal 1 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad kalcio sulfato priedas yra fosfogipso atliekos.

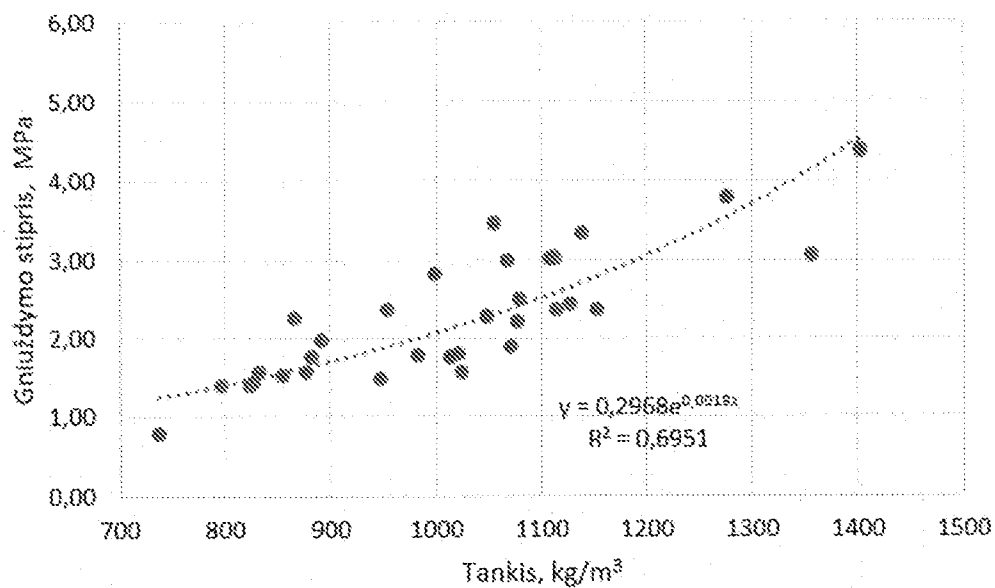
6. Betono mišinio kompozicija pagal 1 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad kalcio sulfato priedas yra gipskartonio atliekos.

7. Betono mišinio kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad porėtumo dujodaras yra vandenilio peroksido vandeninis 30% tirpalas.

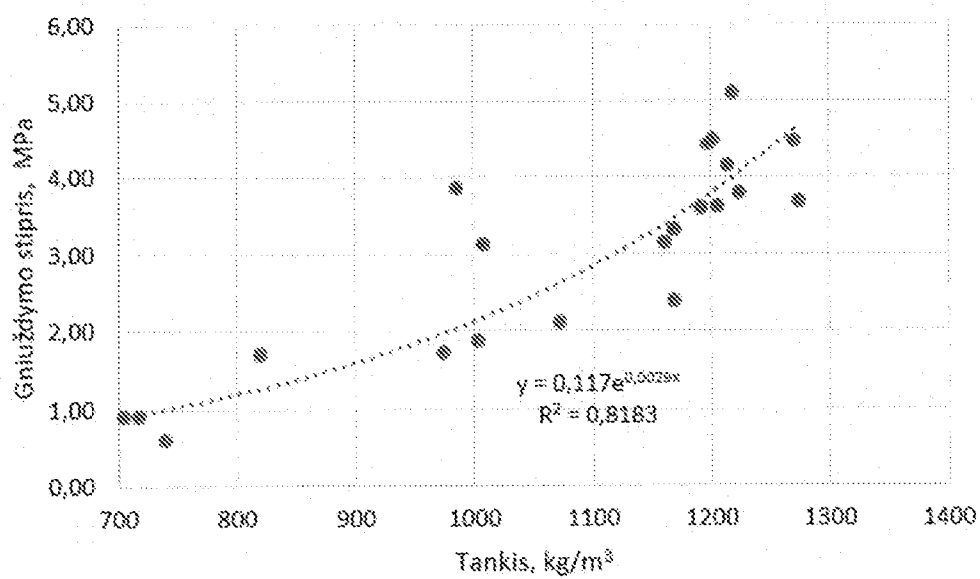
8. Betono pagal 1-7 punktus ir jo gaminių gamybos būdas, b e s i s k i r i a n t i s žingsnių seka:

- sumaišoma pelenų 100-80% masės ir kalcio sulfato priedo 0-20% masės, ir mišinys homogenizuojamas;
- į homogenizuotą mišinį pridedamas natrio šarmo tirpalas ir išmaišoma;
- pridedamas dujodaro tirpalas ir išmaišoma iki vienalytės masės;
- vienalytė betono masė supilama į formas ir laikoma kambario temperatūroje 24 valandas, tuo metu betone susidarant poroms;
- suformuotas betonas kietinamas 24 valandas 60- 65°C temperatūroje.

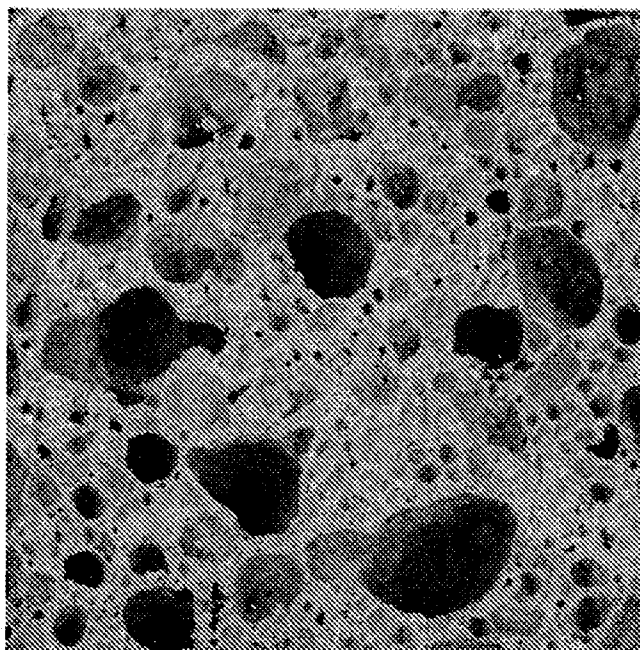
BRÉŽINIAI



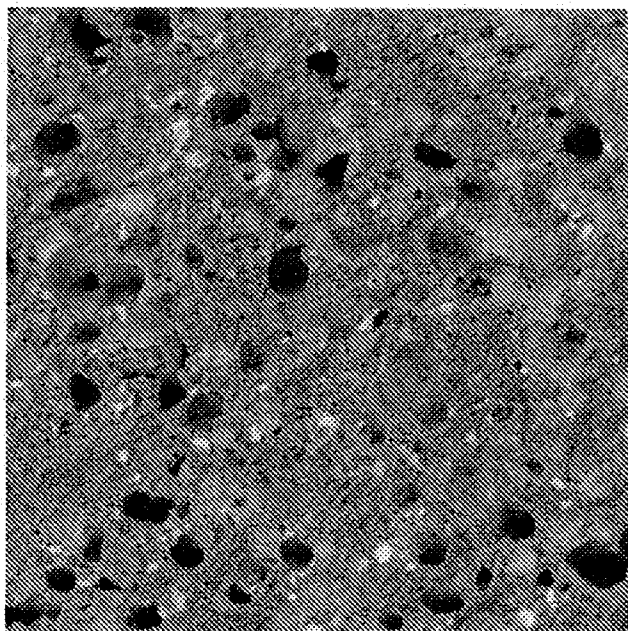
1 pav.



2 pav.



a)



b)

3 pav.