

Warszawa, 26 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY

604 b 13/20



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 27373.

Kl. 80 b, 1/05.

Dewey and Almy Chemical Company  
(North Cambridge, Massachusetts, Stany Zjednoczone Ameryki).

**Sposób wytwarzania betonu plastycznego.**

Zgłoszono 18 lipca 1936 r.

Udzielono 10 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 24 lipca 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania betonu z cementu hydraulicznego i polega na dodawaniu do cementu nieznacznej ilości pochodnej ligniny.

Celem wynalazku niniejszego jest zwiększenie plastyczności i użyteczności roboczej betonu przez zwiększenie liczby oddzielnych cząsteczek dających się uwodniać, otrzymanie skutecznego środka do emulgowania cementu, przyrządzanie cementu zawierającego środki emulgujące oraz otrzymywanie betonu, posiadającego zaletę większej wytrzymałości.

W patencie angielskim G. R. Tuckera nr 431 679 podano, że nieznaczne ilości niektórych substancji, zwłaszcza produktów

kondensacji aldehydu mrówkowego w kwasach naftalinosulfonowych, powodują bardziej równomierny rozkład cząsteczek cementu w ich ośrodku i umożliwiają natychmiastowe uwodnienie znacznie większej liczby cząsteczek cementu, niż w zwykłych wodnych mieszaninach cementu.

Okazało się, że niektóre środki, nie podane przez G. R. Tuckera, posiadają nawet w jeszcze większym stopniu właściwość emulgowania cząsteczek cementu i nadawania mieszaninom betonowym dużej wytrzymałości. W przeciwieństwie do stosunkowo drogich środków, podanych przez G. R. Tuckera, substancje, które dają się tutaj zastosować, stanowią odpadki z fabryk pa-

piernicznych i mogą być otrzymywane bardzo tanim kosztem. Są to czyste, rozpuszczalne w wodzie, pochodne ligniny.

Do głównych rodzajów rozcieńczonych odpadków, otrzymywanych przy oczyszczaniu miazgi drzewnej, należą: ług siarczynowy, otrzymywany z papierni posługujących się metodą siarczynową, ług siarczanowy z papierni posługujących się metodą siarczanową oraz ług sodowy z papierni posługujących się metodą sodową. Ze wszystkich tych odpadków można otrzymywać bardzo skuteczne środki do emulgowania cementu.

Rozcieńczony ług siarczynowy można zamienić na środek do emulgowania cementu przez dodanie produktu, znanego w handlu jako „Howard OP Cake”, przyrządzonego metodą Howarda, opisaną w patentach amerykańskich nr nr 1 856 558 i Re. 18 268. „OP Cake” (ciasto OP) jest solą trójwapniową kwasu ligno - sulfonowego, otrzymywaną przez frakcjonowane strącanie składników nieorganicznych i ligninowych w odcieku otrzymywanym z autoklawu. Sól trójwapniową kwasu ligno - sulfonowego oddziela się w tej metodzie od węglowodanów i innych szkodliwych materiałów przez odfiltrowanie.

Sól trójwapniowa kwasu ligno - sulfonowego jest wprawdzie dobrym środkiem do emulgowania cementu, posiada jednak małą rozpuszczalność. Wskutek tego, ażeby nie mieć do czynienia z dużymi ilościami rozcieńczonych roztworów i w celu uniknięcia trudności ponownego rozpuszczania wysuszonego materiału, lepiej jest stosować bardziej rozpuszczalne postaci ligniny.

Materiały takie można otrzymać przez zastąpienie całej ilości wapnia lub jego części wodorem, metalami zasadowymi, amoniakiem lub innymi jonami dodatnimi, które, jak wiadomo, tworzą rozpuszczalne sole ligninowe. Stwierdzono jednak, że wbrew oczekiwaniom sól trójwapniową

kwasu ligno - sulfonowego można rozpuścić przez traktowanie jej kwasem, który tworzy rozpuszczalne sole wapnia, przy czym otrzymana w ten sposób sól kwasu ligno - sulfonowego nie ulega strąceniu w obecności rozpuszczalnej soli wapnia, otrzymywanej w tym samym czasie. W ten sposób np. traktuje się sól trójwapniową kwasu ligno - sulfonowego kwasem chlorowodorowym i utrwała rozpuszczalne sole kwasu ligno - sulfonowego.  $p_H$  i ilość połączonego wapnia w ostatecznym produkcie zależą od ilości użytego kwasu chlorowodorowego. Ze względu na stężenie, stałość itd., lepiej jest stosować ciężką i zanieczyszczoną sól trójwapniową kwasu ligno - sulfonowego, a następnie dodać do niej kwasu o takim stężeniu, aby produkty ligninowe nie uległy strąceniu ani zwęgleniu, ani też nie uległy innym szkodliwym wpływom. Podczas dodawania kwasu bardzo dobre wyniki daje intensywne mieszanie. Postępując w powyższy sposób i biorąc np. kwas chlorowodorowy można przyrządzić roztwory zawierające w stosunku wagowym 28 — 35% obojętnej soli kwasu ligno - sulfonowego.

Nie potrzeba do tego celu używać kwasu tak mocnego, jak kwas chlorowodorowy. Kwas bowiem powinien posiadać tylko dostateczną moc do uwolnienia tej części wapnia z soli trójwapniowej kwasu ligno - sulfonowego, która jest słabiej związana. Wapń połączony z grupą  $SO_3$  jest naturalnie związany mocno w cząsteczce, podczas gdy jego reszta jest z nią związana słabiej.

W niektórych przypadkach, gdy obecność nieznacznych ilości osadu jest nie-szkodliwa, można z korzyścią stosować kwasy takie, jak kwas siarkowy lub dwutlenek węgla, które tworzą sole nierozpuszczalne. Jeżeli osad jest niepożądany, produkt reakcji kwasu na „OP Cake” (sól trójwapniową kwasu sulfo - ligninowego) można przefiltrować w celu usunięcia wytrąconej soli.

Bardzo dobrymi środkami do emulgowania cementu są sole kwasu ligno - dwusulfonowego (które można otrzymywać przez traktowanie soli kwasu jednosulfonowego dwutlenkiem siarki), lecz są one o tyle droższe od jednosulfonianów, że używanie ich w handlu może się okazać niepraktyczne.

We wszystkich tych związkach można zmieniać w szerokich granicach ilość organicznie związanej siarki. Ilość związanej siarki waha się zasadniczo w granicach od 32 części siarki w 500 częściach osadu organicznego do 32 części siarki w 1 200 częściach osadu. Wszystkie te związki można ująć jako sulfoniany ligninowe i rozpatrywać je jako całą grupę. Emulgują one doskonale cement i są dostatecznie rozpuszczalne w wodzie. Inne związki ligno - sulfonowe są również skuteczne i nadają się do użytku. Na przykład kwas ligno - sulfonowy dobrze emulguje cement, lecz jest tak czuły na ciepło i tworzy tak reaktywną substancję, że nie nadaje się do użytku handlowego.

Ług siarczanowy można zamienić na środek do emulgowania cementu przede wszystkim przez strącenie ligniny, co można skutecznie np. przez dodanie kwasu, następnie przez przefiltrowanie mieszaniny, w celu uwolnienia jej od węglowodanów i innych zanieczyszczeń, które pozostają w roztworze, i wreszcie przez dodanie materiału zasadowego w celu zamienienia osadu ligniny na substancję rozpuszczalną.

Traktowanie ługu sodowego w celu zamienienia go w środek emulgujący odbywa się w taki sam sposób.

W obecnym stanie wiedzy struktura i wewnętrzna budowa ligniny jest zupełnie niezbadana. Nie posiada ona również określonego wzoru. Wskutek tego opisując inne związki czynne nazwano je od sposobu ich otrzymywania.

Jak dowodzi skuteczność środków e-

mulgujących, otrzymanych z ługu sodowego, rodnik  $SO_3H$  jest ważny tylko o tyle, iż nadaje składnikowi ligninowemu rozpuszczalność w wodzie. Nie posiada on żadnego znaczenia ani przy utrwalaniu zemulgowanego stanu cementu, ani też przy nadawaniu betonowi plastyczności. Ogólnie biorąc, każdy rodnik, który nadaje ligninie rozpuszczalność w wodzie, jest również odpowiedni do celu niniejszego. Doskonałe środki do emulgowania cementu otrzymano z ligniny sulfonowej, z oczyszczonej ligniny otrzymanej metodą sodową, z sodowej soli produktu kondensacji ligniny i jednochlorohydryny, z sodowej soli produktu kondensacji ligniny i glikolu etylenowego, z chloroligniny, z fenolowych pochodnych ligninowych.

Sól sodową produktu kondensacji ligniny i jednochlorohydryny otrzymuje się przez ogrzewanie 100 części alfa - jednochlorohydryny, 10 części miałkich trocin jodłowych i 2 części kwasu chlorowodorowego o stężeniu 20°Bé w temperaturze 100°C w ciągu 1 — 2 godzin. Przelfiltrowany produkt miesza się z dziesięciokrotną ilością zimnej wody. Powstały osad filtruje się, płucze i rozcieńcza nieznaczną ilością wodorotlenku sodu. Otrzymany produkt jest czynnym środkiem do emulgowania cementu i w znacznym stopniu zwiększa jego użyteczność roboczą.

Ligninę sodowo - glikolową otrzymuje się tym samym sposobem, jakim otrzymuje się sól sodową produktu kondensacji ligniny i jednochlorohydryny, z tą tylko różnicą, że bierze się 100 części glikolu etylenowego, 10 części miałkich trocin jodłowych i 2 części stężonego kwasu chlorowodorowego. Otrzymany produkt jest czynnym środkiem do emulgowania cementu i zwiększa jego użyteczność roboczą.

Chloroligninę otrzymuje się przez przepuszczanie w ciągu 1 — 2 godzin gazu chlorowego przez masę mokrych trocin. Rozpuszczalną część filtruje się, gotuje w

celu uwolnienia od chloru i kwasu chlorowodorowego i zobojętnia stosując — jako wskaźnik — fenoloftaleinę.

Sól sodową ligniny fenolowej można o-trzymywać przez ogrzewanie 4 części mialkich trocin jodłowych, 50 części fenolu i 0,02 części stężonego kwasu chlorowodorowego w temperaturze 100°C w ciągu 1 — 2 godzin. Następnie ciecz filtruje się w celu oddzielenia celulozy, a osad poddaje się działaniu pary o temperaturze 140 — 170°C w celu usunięcia nadmiaru fenolu. Czarny osad ciekły, który po oziębieniu krzepnie, rozcieńcza się nieznaczną ilością wodorotlenku sodu. Materiał ten zawiera zarówno ligninę fenolową alfa jak i ligninę fenolową beta. Frakcje można rozdzielić przez ekstrahowanie eterem. Stwierdzono, że rozpuszczalna w eterze część po rozcieńczeniu nieznaczną ilością wodorotlenku sodu dobrze emulguje cement, a nierozpuszczalny osad, po rozcieńczeniu nieznaczną ilością wodorotlenku sodu, jest również skutecznym środkiem do emulgowania cementu.

Wynalazek można w praktyce wyzykskać przez rozpuszczenie środka emulgującego w wodzie podczas mieszania betonu lub dodanie suchej soli do suchego cementu. W ostatnio wymienionym przypadku, w celu zapewnienia równomiernego rozprowadzenia stosunkowo nieznacznej ilości dodatkowego środka, okazało się korzystnym zmieszanie dużej ilości jednej z suchych soli z suchym cementem lub gipsem w celu otrzymania specjalnej masy i następnie dokładne zmieszanie odpowiedniej ilości tej masy z całą ilością cementu. Specjalne wyniki otrzymuje się jednak przez dodanie jednego z opisanych środków emulgujących, najlepiej z aminami wodorotleno-alkilowymi, jak opisano w patencie amerykańskim nr 2 031 621, przez polanie klinkieru cementowego rozcieńczonym roztworem środka emulgującego w chwili, w której klinkier wchodzi do mły-

na, służącego do wstępnego przemiału, lub do młylna dającego przemiał o pożądanej mialkości, albo wtedy, gdy mielony klinkier wchodzi do młylna rurowego, znajduje się w przejściu pomiędzy dwoma takimi młynami rurowymi lub nawet w specjalnym przedziale młylna rurowego. Najlepsze wyniki należy określić drogą doświadczalną, ponieważ zmieniają się one zależnie od temperatury wchodzącego do młylna klinkieru, szybkości mielenia itd.

Stwierdzono, że rozpuszczalne w wodzie związki ligniny są prawie dwa razy tak skuteczne, jak środki podane przez G. R. Tuckera, i pozwalają na osiągnięcie najlepszej użyteczności roboczej cementu za pomocą bardzo małych dodatków materiału organicznego. Uwzględniając np. tylko rozpuszczalną w wodzie ligninę i pomijając połączone z nią rodniki metalowe jedna część rozpuszczalnej ligniny na 2 000 części cementu daje już żadaną użyteczność roboczą. Ilość środków emulgujących, jaką można dodawać do cementu, waha się w szerokich granicach. Dodatek rozpuszczalnego związku ligniny do świeżej mieszanki betonowej powoduje pewien wzrost jej plastyczności, przy czym plastyczność wzrasta w miarę wzrostu stężenia środka emulgującego. Jeżeli jednak stosunek rozpuszczalnego związku ligniny lub podobnej domieszki w soli wynosi więcej niż 2 części na 1 000 części cementu, to beton może zostać osłabiony, a korzystne wyniki stracone.

Fachowcy w przemyśle cementowym znają zjawisko zwane „granica wolnego mielenia”, do wyjaśnienia którego istnieje kilka teorii. Najpowszechniej przyjęta teoria twierdzi, że kule lub narządy mielące pokrywają się w młynie sproszkowanym cementem, że uderzenie zostaje osłabione tą powłoką sproszkowanego cementu i wskutek tego mielenie nie może się dalej odbywać.

Badanie za pomocą mikroskopu mialko

zmielonego cementu, otrzymanego dawnymi metodami, wykazuje, że mielony cement po opuszczeniu młyna zawiera dwa składniki niepożądane, a mianowicie małe pojedyncze cząsteczki niedostatecznie zmielonego klinkieru cementowego i skupione bryłki klinkieru, których poszczególne cząsteczki zmielono do pożądanej wielkości.

Stwierdzono jednak, że jeżeli dodaje się pochodnych rozpuszczalnej ligniny bądź osobno, jak podano powyżej, bądź też wraz z pochodnymi aminami wodorotleno-alkilowymi, jak podaje Tucker i inni w patencie amerykańskim nr 2 031 621, do klinkieru podczas mielenia, to w produkcie zmielonym istnieje znacznie mniej materiału skupionego, przy czym „granica wolnego mielenia” młyna zostaje znacznie przesunięta.

Istnieje przypuszczenie, że wzrost sprawności młyna zależy od powierzchniowej adsorpcji środków emulgujących na narządach mielących i ściankach młyna, lecz jakiegokolwiek by było właściwe wyjaśnienie omawianego zjawiska, mielenie klinkieru z dodatkiem pochodnych rozpuszczalnej ligniny jest znacznie sprawniejsze, a produkt mielenia posiada bardzo mało skupionych bryłek miałko zmielonego klinkieru.

Wobec tego, że sortowniki nie oddzie-

lają grubszych cząsteczek i skupionych bryłek tej samej wielkości, więc zmniejszenie ilości skupionych bryłek w produkcie według wynalazku daje widoczne dodatnie rezultaty bez względu na konstrukcję użytego oddzielacza.

Składników ligninowych i amin wodorotleno-aminowych dodaje się do klinkieru w postaci rozcieńzonego roztworu wodnego zapewniając w ten sposób dokładne i natychmiastowe rozprowadzenie ich w ładunku i zapobiegając ich wydmuchaniu z młyna, ponieważ środki te w stanie suchym są bardzo miałkie i lekkie i mogą być łatwo porwane przez wiry powietrzne w młynie.

Dodanie środków według wynalazku wywiera na cement znacznie większy wpływ w wytwórniach przemysłowych, niż w aparatach laboratoryjnych, lecz nawet w tych aparatach działanie tych środków polega na zwiększeniu stopnia mielenia cementu oraz na zwiększeniu zdolności przemiałowej młyna. Przy użyciu zmielonego klinkieru, przechodzącego przez sito nr 20, przy 1 do 8 kul stalowych w młynie kulowym otrzymuje się następujące powierzchnie, mierzone turbidymetrem Kleina, w stosunku do wzorcowych próbek cementu (U. S. Bureau of Standards), otrzymanego po 2 500 obrotach młyna.

	Powierzchnia cm <sup>2</sup> na 1 g	
	bez środka emulgującego	ze środkiem emulgującym
Lignina sulfonowa		
1 część na 2 000 części klinkieru, dodana jako 12½% -owy roztwór	1 745	1 920
Amina wodorotlenoalkilowa		
1 część na 7 000 części klinkieru, dodana jako 3½% -owy roztwór	1 755	1 935
Mieszanka aminy wodorotlenoalkilowej z ligniną sulfonową		
1 część na 1 500 części klinkieru, dodana jako 15% -owy roztwór	1 750	2 010

Rozumie się, że te wyniki mielenia podano jedynie dla przykładu. Przy niektórych klinkierach efekt jest większy, przy innych jest mniejszy od podanego wyżej, ponieważ każdy gniotownik miele w nieco inny sposób.

Dotychczas dodawanie środków emulgujących, takich jak węgiel, olej itd., napotykało znaczne trudności mechaniczne, ponieważ środków tych używano w niezwykle małych ilościach, zwykle 0,03 — 0,1%. Wskutek tego też odmierzanie odpowiednich proporcji i równomierne doprowadzanie takich niezwykle małych ilości do całej ilości cementu stanowiło zagadnienie trudne. Przy użyciu rozcieńczonego roztworu środków emulgujących według wynalazku ma się do czynienia ze znaczną ich ilością, co w praktyce umożliwia stosowanie wielu typów pomp do dawkowania cieczy oraz ciągle doprowadzanie odpowiedniej ilości środków emulgujących do młyna lub gniotownika.

Odkrycie niezwyklej skuteczności tych środków jako dodatków do klinkieru cementowego podczas mielenia go czyni zbyt trudnym dodawanie do klinkieru substancji szkodliwych, jak węgla, substancji bitumicznych, mydeł i olejów.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania betonu plastycznego, znamieny tym, że do cementu hydraulicznego dodaje się rozpuszczalnej w wodzie pochodnej ligniny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnej w wodzie pochodnej ligniny używa się ligniny otrzymanej metodą sodową.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że używa się soli kwasu ligno - sulfonowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że jako soli kwasu ligno - sulfonowego używa się soli sodowej kwasu ligno - sulfonowego.

5. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że jako soli kwasu ligno - sulfonowego używa się soli wapniowej kwasu ligno - sulfonowego.

6. Sposób według zastrz. 3 — 5, znamieny tym, że jako soli kwasu ligno - sulfonowego używa się soli sodowo - wapniowej kwasu ligno - sulfonowego.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że cement, materiały wypełniające i wodę miesza się razem z rozpuszczalną w wodzie pochodną ligniny.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 7, znamienna tym, że cement traktuje się najpierw rozpuszczalną w wodzie pochodną ligniny, a następnie miesza z wodą i materiałem wypełniającym.

9. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do klinkieru cementowego przed mieleniem go dodaje się roztworu rozpuszczalnej w wodzie pochodnej ligniny.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 9, znamienna tym, że roztwór rozpuszczalnej w wodzie pochodnej ligniny miesza się z aminą wodorotlenoalkilową lub jej solą.

11. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że rozpuszczalnej w wodzie pochodnej ligniny dodaje się do cementu hydraulicznego w ilości do 2 części wagowych ligniny na 1000 części wagowych cementu.

Dewey and Almy  
Chemical Company.  
Zastępca: inż. St. Pawlikowski,  
rzecznik patentowy.