



ÚRAD PRO VYNALEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

[22] Prih'ásené 12 03 85
[21] (PV 5834-85)

[40] Zverejnené 14 05 87

[45] Vydané 15 11 88

254165
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 24/18
C 08 H 5/02

[75]

Autor vynálezu

STANÍK VOJTECH ing. CSc., OLTUS EUGEN ing. CSc.,
VAJNER JOZEF ing. CSc., DANIŠ EUDOVÍT ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby stabilizovaného lignínsulfonanu sodného

1

Na sulfitové výluhy alebo sulfitové výpal-
ky s obsahom alebo bez obsahu sacharidov
pôsobí sa hydroxidom vápenatým, hydroxi-
dom sodným alebo uhličitanom sodným pri
teplote 30 až 95 °C, pH 2 až 9,5 po dobu
0,5 až 24 h, pričom vzniklá zrazenina sa
oddeli v tejto fáze alebo po dekalcinácii a
získaný roztok sa upraví na pH 6 až 8 hyd-
roxidom sodným alebo kyselinou sírovou.
Riešenie sa dá využívať pri stavbe diaľnic,
vodných priehrad, betónových parkovísk,
štartovacích dráh letísk a pod.

2

Predmetom vynálezu je spôsob výroby lignínsulfonanu sodného ako plastifikačnej prísady pre stavebníctvo.

Pri výrobe plastifikovaného betónu homogenizáciou zmesi štrkopiesku, cementu a vody najčastejšie používanou plastifikačnou prísadou u nás je Plastifikátor S. Príprava plastifikovaného betónu použitím tejto prísady vykazujú nedostatok, pretože samotná prísada pri čerpaní pení. Okrem toho pri miešaní komponentov betónu použitím tejto prísady dochádza k nežiadúcemu zanášaniu bublín vzduchu do betónu a tým aj k zvyšovaniu celkového obsahu vzduchu v betóne. To spôsobuje zhoršenie vlastností vytvrdnutého betónu. K zvýšeniu obsahu vzduchu a k zníženiu kvality dochádza aj použitím Plastifikátora S pri výrobe malty. Ďalšou nevýhodou vlastností Plastifikátora S je, že nemá stabilizované stekucovacie vlastnosti, čo sťažuje spotrebiteľovi jeho aplikáciu. Pozitívnu vlastnosťou okrem jeho dobrej stekucovacej schopnosti Plastifikátora S je, že jeho zložky majú aj retardačné vlastnosti na tuhnutie betónu, čo umožňuje výrobu plastifikovaného transportbetónu. Tento možno dopravovať čerpadlami alebo nákladnými autami na väčšie vzdialenosti a to bez rizika jeho vytvrdnutia už počas dopravy.

Uvedené nedostatky sa odstraňujú využitím tohto vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky s obsahom alebo bez obsahu sacharidov vopred stabilizujú svoje vlastnosti odštiepením aldehydicky viazaného oxidu siričitého a odstránením kyseliny siričitej z reakčného roztoku v kyslom alebo v alkalickom prostredí, pričom vzniknú siričitany, sírany a uhličitany kationtu vápnika a sodíka, z ktorých siričitan, síran a uhličitán vápnika možno oddeliť pred a/alebo po dekalcináciou, pričom dekalcinácia sa prevedie použitím uhličitánu alebo síranu sodného, čím sa získa číry roztok lignínsulfonanu sodného, ktorý vynikajúce plastifikačné účinky nadobudne úpravou pH roztoku a prídáním odpeňovadla, ale aj tým, že obsah sacharidickej zložky pri príprave sa nemení.

Stabilizácia vlastností sa prevedie za teploty roztoku 30–95 °C pri pH = 2 až 9,5 počas 1/2 hodiny až 24 hodín v kyslej oblasti, využívajúc kyslej reakcií sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov alebo v alkalickkej oblasti účinkom hydroxidu vápenatého a/alebo hydroxidu sodného a/alebo uhličitánu sodného, pričom po oddelení vzniklej zrazeniny dekalcináciou sa získa lignínsulfonatan sodný, pričom dekalcinácia sa prevedie použitím takého množstva uhličitánu sodného alebo síranu sodného, že roztok pripraveného lignínsulfonatanu sodného neobsahuje viac ako 0,5 až 2,5 % oxidu vápenatého počítané na sušinu roztoku, čo je ďalšia podmienka na získanie plastifikačnej prísady s vynikajúcimi stekucovými účinkami. Aby roztok pripraveného lignín-

sulfonanu sodného nepeníl a neprevzdušňoval betón a maltu, upraví sa jeho reakcia na pH = 6 až 8 účinkom hydroxidu sodného alebo kyseliny sírovej, získaný roztok sa zmieša u výrobcu alebo u spotrebiteľa s odpeňovadlom alebo ich zmesou ako sú kopolyméry etylénoxidu, napr. s propylénoxidom alebo nenasytenými mastnými kyselinami, alebo s mastnými alkoholami, alebo so živými kyselinami ako aj kopolyméry derivátu nonylfenolu s oxymetylovaním etylénoxidom, odpeňovačmi rastlinného oleja, organokremičitých odpeňovačov ako je Ista D 2, Lukosan, Lukoil, oxyetylované deriváty alkylfenolu alebo oleja tálového, terpentínového, etylhexanolu v takom množstve, aby objem vzduchu v betónovej alebo maltovej zmesi nepresiahol viac ako 2 % oproti základu.

Uvedeným postupom získa sa plastifikačná prísada s vynikajúcimi stekucovými účinkami, ktorá nepení, betónovú alebo maltovú zmes neprevzdušňuje, avšak retarduje, a preto je vhodná pri výrobe plastifikovaného transportbetónu. Význačne zlepšuje spracovateľnosť betónovej zmesi alebo cementovej malty, umožňuje skrátiť dobu vibrácie, čím šetrí elektrickou energiou, zariadením a pracovnými silami. Jeho použitie umožní dosiahnuť 10–20%-nú úsporu cementu a pri výrobe betónu použiť aj dreveným získané kamenivo, ktoré je bez plastifikačných prísad ťažko spracovateľné.

Princíp nového spôsobu výroby lignínsulfonanu sodného ako plastifikačnej prísady osvetľujú ale neobmedzujú tieto príklady.

Príklad 1

26 800 litrov zahusteného sulfovitého výluhu o konc. 41,8 % a pH = 4,68 s obsahom 21,8 % monosacharidov stabilizuje svoje chemické zloženie a fyzikálne vlastnosti pri teplote 70 °C a reakčnej dobe 12 hodín tým, že z roztoku zahrevom sa vypudí voľná kyselina siričitá a časť aldehydicky viazaného oxidu siričitého. Roztok sa potom zriedi s 5 800 litrami vody, za miešania pričerpá sa 7 400 litrov roztoku s obsahom 1 343 kg uhličitánu sodného, vyhreje sa na teplotu 70 °C a nechá sa ďalej stabilizovať po dobu 5 až 10 dní, pričom dôjde k ďalšiemu odštiepovaniu aldehydicky viazanému oxidu siričitého za súčasnej tvorby lignínsulfonanu sodného, vodorozpustného síranu a siričitanu sodného a nerozpustných zrazenín uhličitánu vápenatého, síranu vápenatého a siričitanu vápenatého, ktoré ako nerozpustné soli odsedimentujú.

Dekantáciou roztoku získa sa 32 800 litrov číreho lignínsulfonanu sodného s obsahom 0,5 % oxidu vápenatého. Účinkom roztoku NaOH o konc. 20 % upraví sa reakcia roztoku na pH = 7,5. Do získaného roztoku pridá sa ako odpeňovač 88,43 litrov kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom

a obsahom frakcii a molekulovou hmotnosťou 1 000—2 000. Takto upravený roztok lignínsulfonanu sodného je hotová plastifikačná prísada použiteľná pri výrobe betónu alebo malty. Pri aplikovaní 0,10 až 0,5 kg sušiny tejto prísady na 100 kg cementu zvýši sa oproti základu obsah vzduchu v betóne alebo v malte maximálne o 2 %, čo je prípustné normou. Prísada nepení a nakoľko obsahuje retardujúce zložky ako sú monosacharidy a zlúčeniny lignínsulfonanu je vhodná pre výrobu transportbetónu. Takto upravený roztok lignínsulfonanu sodného je hotová plastifikačná prísada použiteľná pri výrobe betónu alebo malty. Roztok po príprave o po 5mesačnom uskladnení vykazoval nezmenené vlastnosti: pH = 6,8, pri čerpaní roztok nepenil a betónová zmes s obsahom 340 g cementu SPC 325 pri pomere vody ku cementu V/c = 0,303 a pri 0,3 kg sušiny bisulfitanu sodného na 100 kg cementu vyhovovala betónová zmes obsahu vzduchu 1,3 %. Nakoľko roztok obsahuje retardujúce zložky ako sú monosacharidy a lignínsulfonan sodný prísada je vhodná pre výrobu transportbetónu. Pri uvedených pomeroch, začiatok doby tuhnutia sa predlžil z pôvodných 2,5 hodiny na 5 hodín.

Príklad 2

11 700 litrov sulf. výluhu o konc. 10 % pri teplote 90 °C sa zalkalizuje na pH = 9 za miešania s 223 litrami hydroxidu vápenatého o konc. 13,8 % oxidu vápenatého. Roztok nechá sa v klude reagovať 4 hodiny za vzniku sedimentu siričitanu vápenatého, síranu vápenatého a roztoku lignínsulfonanu vápenatého so stabilizovanými vlastnosťami. Číry roztok od sedimentu oddeľ sa dekantáciou, pričom sa získa 10 000 litrov číreho roztoku, z ktorého po zahusťení na odparke sa získa 2 100 litrov lignínsulfonanu vápenatého o konc. 40 %. Zahusťením získaný roztok dekalcinuje sa takým množstvom uhličitanu sodného, až obsah oxidu vápenatého aj po zriedení vodou na objem 3 100 litrov klesne pod 2,5 % počítané na sušinu. Dekalcinovaný roztok nechá sa 10 dní sedimentovať pri 70 °C, usadený sediment uhličitanu vápenatého, síranu vápenatého, siričitanu vápenatého sa oddeľ dekantáciou. Číry dekantát lignínsulfonanu sodného sa upraví kyselinou sírovou na pH = 6,5 a energicky sa premieša so zmesou odpeňovača, ktorý pozostáva s 1 dielu kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom s mol. hmotnosťou 400 až 2 400 a z 1 dielu kopolyméru etylénoxidu s masťnými alkoholmi, ktoré sa použijú v takom množstve, aby objem vzduchu v betónovej zmesi nepresiahol 2 % oproti základu a to pri použití 0,1 kg až 0,5 kg sušiny plastifikačnej prísady lignínsulfonanu sodného na 100 kg cementu. Pri preprave 1 m³ betónovej zmesi s obsahom 340 kg cementu SPC 325 možno použitím 1,02 kg sušiny pripraveného lig-

nínsulfonanu sodného znížiť množstvo rozrábacej vody o 13 %, zachová sa pritom dobrá spracovateľnosť zmesi, pričom 28dňové pevnosti betónu v tlaku stúpnu o 60 % oproti základu, kde plastifikačná prísada nebola použitá. Po 5mesačnom skladovaní lignínsulfonanu sodného sušina sa zmenila o 0,2 %, pH roztoku o hodnotu 0,1 prevzdušnenia betónovej zmesi sa nepremeni- lo. Betónová zmes obsahovala 1,1 % vzduchu. Pevnosti zatvrdnutého betónu s použitím tých istých materiálov boli prakticky tie isté ako u výrobcu pred skladovaním.

Príklad 3

1 000 litrov lignínsulfonanu sodného, pripraveného podľa príkladu 1 alebo príkladu 2, sa zmieša s odpeňovačom pozostávajúceho zo zmesi 1 dielu kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom ku 1 dielu organokremičitého odpeňovača, ako je Lukosan ku 1 dielu kopolyméru propylénoxidu s masťnými alkoholmi v takom množstve, aby objem vzduchu v betónovej zmesi pri použití 0,1 kilogramu až 0,5 kg sušiny na 100 kg cementu sa nezvýšil viac ako o 2 % oproti základu, pri ktorom sa pripravená plastifikačná prísada nepoužila. Okyselením a následnou titráciou roztoku chloramínu nedokázala sa prítomnosť aldehydicky viazaného oxidu siričitého vo vzorke. Skúškou penivosti na prístroji ROS - Millesa, pri ktorej sa meria výška vzniklej peny pri pretečení 200 ml skúsanej vzorky podľa príkladu 1 a 3 pripravenej plastifikačnej prísady výška peny ihneď po príprave vzorky bola 5 m/m a po 5mesačnom skladovaní 4,5 m/m meraní pri teplote 40 °C a koncentrácii vzorky 330 g/l. Pri príprave 1 m³ betónovej zmesi z použitých 340 kg cementu SPC 325 vnesením do zámesy 1,02 kg lignínsulfonanu sodného, pri znížení obsahu zámesnej vody o 15 %, ale pri prekonalí rovnakej spracovateľnosti betónovej zámesy a zachovaní 28dňových pevností zatvrdnutého betónu možno ušetriť 61,2 kg cementu v porovnaní so základom, kde sa plastifikačná prísada nepoužila.

Lignínsulfonan sodný ako plastifikačnú prísadu možno použiť v stavebníctve pri výrobe plastifikovaného transportbetónu, pri stavbe diaľnic, vodných priehrad, betónových parkovísk, štartovacích dráh letísk, pri výrobe prevzdušneného betónu a ako retardér do rýchlo tuhnutých cementov. V organickej chémii možno ho použiť pri výrobe farieb a pri výrobe syntetických trieslív. V geologickom prieskume možno ho použiť ako retardér pri cementácii sond a na spevňovanie pôdy injektážou. Veľkou výhodou je, že na výrobu plastifikačnej prísady použije odpad celulózopapierenského priemyslu, jeho využitím znižuje sa znečisťovanie životného prostredia a dochádza ku komplexnejšiemu využitiu drevnej hmoty.

Jeho aplikáciou v stavebníctve dôjde k úspore 10 až 20 % cementu v prípade, že výroba zachová pevnostné hodnoty, ktoré má

vytvrdnutý betón rovnakého zloženia, ale bez použitia plastifikačnej prísady.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby stabilizovaného lignínsulfonátu sodného, vyznačený tým, že sa na sulfitové výluhy a/alebo na sulfitové výpalky s obsahom alebo bez obsahu sacharidov pôsobí hydroxidom vápenatým a/alebo hydroxidom sodným a/alebo uhličitanom sod-

ným pri teplote 30 až 95 °C, pH 2 až 9,5 po dobu 0,5 až 24 h, pričom vzniká zrazenina sa oddelí v tejto fáze a/alebo po dekalcinácii a získaný roztok sa upraví na pH 6 až 8 hydroxidom sodným alebo kyselinou sírovou.