

(19)



(10) **LT 6259 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **6259** (51) Int. Cl. (2016.01): **C04B 12/00**
C04B 28/00
- (21) Paraiškos numeris: **2014 091**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2014-07-17**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2016-01-25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2016-03-10**
- (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:
Ina PUNDIENĖ, LT
Valentin ANTONOVIČ, LT
Rimvydas STONYS, LT
- (73) Patento savininkas:
VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS, Saulėtekio al. 11, LT-10223
Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
—

- (54) Pavadinimas:
Ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis
- (57) Referatas:

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai, būtent ugniai atspariems betonams, tiksliau ugniai atspariems sudėtiniam riškliams su nano SiO₂ priedu. Išradimas gali būti pritaikytas statybos pramonėje ugniai atsparių betonų gamyboje. Išradimo tikslas – sudėtinio rišklio pagalba užtikrinti geras technologines, mechanines, eksploatacines ugniai atsparaus betono su skirtingos mineralinės sudėties ir kokybės užpildais savybes tam tikrose ribose (stipris gniuždant ne žemesnis nei 90-100 MPa po džiovinimo ir po degimo, susitraukimas neviršija 0,5%). Tai pasireiškia tuo, kad rišiklis dėl savo mineralinės ir granulometrinės sudėties derinio atlieka stipruminių savybių ir tūrio pastovumo užtikrinimo funkcijas betone. Ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis, apimantis aliuminatinį cementą su dispersiniu aliumosilikatu (šamotu) ir silicio dioksido mikrodulkėmis, natrio tripolifosfatą, polikarboksilatinių esterį, dar papildomai apima metakaoliną ir nano SiO₂, esant tokiam komponentų santykiui, masės %: aliuminatinis cementas -10-20; dispersinis aliumosilikatas (šamotas) -60-80; silicio dioksido mikrodulkės – 6-11; natrio tripolifosfatas 0,1-0,3; polikarboksilatinių esteris -0,1-0,3; metakaolinas – 4-8; nano SiO₂ – 0,05-0,1; vanduo- likęs kiekis.

Išradimas priklauso statybos pramonės sričiai, tiksliau statybinėms ugniai atsparioms kompozicinėms rišamosioms medžiagoms, kurioms taikomos nanotechnologijos. Išradimas gali būti pritaikytas gaminių iš ugniai atsparių betonų nomenklatūrai praplėsti.

Šiuo metu statomi energetiniai įrenginiai, skirti regioninio biokuro naudojimui. Degant biokurui ugniai atsparios medžiagos greitai subyra. Gaminant ugniai atsparius betonus, be aluminatinio cemento, dar naudojami iš gamtinių žaliavų specialiai paruošti ugniai atsparūs užpildai. Jų gamybos kaštai sudaro apie 80 % ugniai atsparių gaminių savikainos, nes jų gamyba brangi ir žaliavos importuojamos iš kitų šalių arba regionų. Tačiau jų ištekliai senka ir darosi vis sunkiau pasiekiami, todėl didelė dalis užpildų galėtų būti pakeista ugniai atspariomis technogeninėmis atliekomis. Galimos atliekos galėtų būti šiluminių įrenginių išklojų konstrukcinės dalys, įvairių rūšių šamoto, mulito, magnezito ir dinaso gaminių atliekos, kurių dideli kiekiai yra statybinių atliekų sąvartynuose, be to, kasmet dėl įrenginių remonto susidaro papildomi keli šimtai tonų tokių atliekų. Gražinti šias atliekas atgal į gamybą be papildomo apdorojimo sudėtinga. Šiuo atžvilgiu rasti tinkamą minėtų atliekų panaudojimą yra svarbus uždavinys, sprendžiantis ir ekonomines ir gamtosaugos problemas. Sėkmingam jų pritaikymui galima naudoti sukurtą sudėtinį ugniai atsparaus betono rišiklį, užtikrinantį tinkamą dalelių pasiskirstymą betono mišinyje ir ne mažesnę nei 90 MPa gniuždomąjį betono stiprį po džiovinimo. Optimalios sudėties ir savybių ugniai atsparaus sudėtinio rišiklio sukūrimas yra aktuali problema.

Žinomi keli bandymai naudoti įvairių sudėčių ugniai atsparių rišiklių priedus ugniai atsparių gaminių gamyboje. Žinoma ugniai atspari sudėtinė rišamoji medžiaga, į kurios sudėtį įeina rišiklis aluminatinis cementas, (patentas US 5,578,538), aluminio oksido ir magnio oksido užpildai (frakcija iki 1 mm), ultradispersinis aluminio oksidas (vidutinis dalelių skersmuo 0,2-0,6 μm), amorfinis SiO₂ (vidutinis dalelių skersmuo 0,3 μm) ir (Na PO₃)₆, esant tokiam komponentų santykiui, masės %: aluminatinis cementas 4-8; aluminio oksidas (fr. 0-1 mm) - 40; aluminio oksidas (fr. 0-1 mm) - 30; magnio oksidas (fr. 0-1 mm) - 5; amorfinis SiO₂ -1; (Na PO₃)₆ - 0,1. Šios ugniai atsparios sudėtinės rišamosios medžiagos trūkumas yra nepakankamai geros eksploatacinės charakteristikos, mažas stipris gniuždant po terminio apdorojimo 110°C temperatūroje ir po degimo 1000 °C temperatūroje, mažas ekonominis naudingumas dėl brangių komponentų didelio kiekio sudėtyje.

Taip pat yra žinoma ugniai atspari sudėtinė rišamoji medžiaga (patentas US 4,656,146), į kurios sudėtį įeina rišiklis - aluminatinis cementas, didelio Al_2O_3 kiekio (virš 50%) dispersinis šamoto užpildas (vidutinis dalelių skersmuo 0,8 μm), amorfinis SiO_2 (vidutinis dalelių skersmuo 0,3 μm), esant tokiam komponentų santykiui, masės %: aluminatinis cementas 2-40; dispersinis šamoto užpildas 2-50; amorfinis SiO_2 40-96. Šios ugniai atsparios sudėtinės rišamosios medžiagos trūkumas yra didelis susitraukimas tiek po džiovinimo, tiek po degimo, nepakankamas stipris gniuždant po džiovinimo ir po degimo 800 °C temperatūroje.

Taip pat yra žinoma ugniai atspari kompozicinė rišamoji medžiaga (patentas US 5,858,900), į kurios sudėtį įeina rišiklis - aluminatinis cementas, aktyvuotas Al_2O_3 , priedų mišinys (susidedantis iš aliumosilikatų fosfatų, dervos, ir celiuliozės, polietileno, polietileno glikolio), ultradispersinio aliuminio oksido, ultradispersinio SiO_2 , dispersanto, esant tokiam komponentų santykiui, svorio dalys: aluminatinis cementas 0-1; aktyvuotas Al_2O_3 2-10; priedų mišinys, (susidedantis iš aliumosilikatų fosfatų, dervos, ir celiuliozės, polietileno, polietileno glikolio) 0,25-1; ultradispersinis aliuminio oksidas 0-50; ultradispersinis SiO_2 0-10; dispersantas 0-1. Šios ugniai atsparios sudėtinės rišamosios medžiagos trūkumas yra sudėtingas paruošimas, reikalaujantis specialios maišymo įrangos, ir instaliavimas, mažas gniuždomasis stipris po kietinimo, žemas ekonominis naudingumas dėl ypač brangių komponentų.

Išradimo tikslas yra pagerinti ugniai atsparaus betono, gaminamo su siūlomu sudėtinu rišikliu, mechanines ir deformacines savybes bei, nepriklausomai nuo naudojamo užpildo mineralinės sudėties, užtikrinti betono bandinių fizikines-mechanines savybes tam tikrose ribose (stipris gniuždant ne žemesnis nei 90-100 MPa po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje, susitraukimas neviršija 0,5 %). Ugniai atsparaus betono rišklio sudėtinių dalių gamyba yra išvystyta ir šios dalys, kaip komerciniai produktai, yra plačiai prieinami. Ugniai atsparaus betono rišklio sudėtinių dalių komponentų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Ugniai atsparaus betono rišklio sudėtinių dalių komponentų cheminė sudėtis, masės %

Komponentas, %	Aluminatinis cementas	Dispersinis aliumosilikatas	Silicio dioksido mikrodulkės	Metakaolinas	nano SiO_2	Natrio tripolifosfatas	Polikarboksilatinis esteris
Al_2O_3	68,5-71,0	25,0-	0,2	45,0			

		45,0					
CaO	28,0-31,0	0,0-1,0	0,4				
SiO ₂	0,2-0,6	50,0-70,0	96,0	55,0	100,0		
Fe ₂ O ₃	<0,5	0,5-3,0	1,1				
TiO ₂	<0,5	1,0-2,0					
Na ₂ O+K ₂ O		0,0-0,3	1,2				
MgO		0,0-1,0	0,3				
SO ₃			0,4				
C			0,4				
Na ₅ P ₃ O ₁₀						100,0	
[-CH ₂ - CH- COOH] _n							96,0
Na ₂ SO ₄							4,0

Šis tikslas pasiekiamas tuo, kad ugniai atsparus sudėtinis rišiklis, kurio sudėtyje yra aliuminatinis cementas, dispersinis šamoto užpildas, silicio dioksido mikrodulkės, natrio tripolifosfatas ir polikarboksilatinis esteris, papildomai apima metakaoliną ir nano SiO₂, esant tokiam komponentų santykiui, masės %:

aliuminatinis cementas	10-20;
dispersinis aliumosilikatas (šamotas)	60-80;
silicio dioksido mikrodulkės	6-11;
natrio tripolifosfatas	0,1-0,3;
polikarboksilatinis esteris	0,1-0,3;
metakaolinas	4-8;
nano SiO ₂	0,05-0,1;
vanduo	likęs kiekis.

Išradimo esmė taip pat yra ta, kad nano SiO₂ (vidutinis dalelių skersmuo 10 nm), užtikrina trūkstamas nano-dydžio daleles rišiklyje, taip pagerindamos dalelių pasiskirstymą jame. Kartu su natrio tripolifosfatu ir polikarboksilatiniu esteriu, nano SiO₂ gerina rišiklio reologines savybes, tešlos gyvybingumą. Be to, aukštesnėse temperatūrose 1000-1300 °C nano SiO₂ ir silicio dioksido mikrodulkės, sąveikaujant su metakaolinu, užtikrina betono su skirtingos mineralinės sudėties užpildais stiprų ir

pastovų tūrį.

Šiame išradime pateikiamo ugniai atsparaus betono sudėtinio rišiklio panaudojimas ugniai atspariame betone leidžia padidinti ilgalaikiškumą, užtikrinant apytiksliai 20 % didesnį stiprį gniuždant po 3 parų kietėjimo normaliomis sąlygomis, iki 40 % didesnį stiprį gniuždant po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje. Betono susitraukimas po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje apytiksliai 50 % mažesnis nei bandinių, kurių sudėtyje papildomai nebuvo naudojami nano SiO₂ ir metakaolino priedai.

Optimalūs komponentų, įeinančių į rišiklio sudėtį, kiekiai nustatyti atliekant eksperimentus. Riškis išbandytas su skirtingos mineralinės sudėties užpildais. Išradimas yra iliustruojamas pavyzdžiais.

1 ugniai atsparaus betono sudėtinio rišiklio ir betono su skirtingos mineralinės sudėties užpildais pavyzdys. Rišiklio sudėtis masės % tokia: aliuminatinis cementas - 14, dispersinis šamoto užpildas - 68, silicio dioksido mikrodulkės - 8, metakaolinas- 5, natrio tripolifosfatas -0,1 ir polikarboksilatinis esteris - 0,1, nano SiO₂- 0,05, vanduo - likęs kiekis. Ugniai atsparaus betono su mulito atliekų užpildu sudėtis masės % tokia: ugniai atsparaus betono sudėtinis riškis 35, mulitas (fr. 0-5 mm) - 65. Ugniai atsparaus betono su šamoto atliekų užpildu sudėtis masės % tokia: ugniai atsparaus betono sudėtinis riškis 35, andaluzitas (fr. 0-5mm) - 65.

2 ugniai atsparaus betono sudėtinio rišiklio ir betono su skirtingos mineralinės sudėties užpildais pavyzdys. Rišiklio sudėtis masės % tokia: aliuminatinis cementas - 18, dispersinis šamoto užpildas - 60, silicio dioksido mikrodulkės - 10, metakaolinas- 7, natrio tripolifosfatas -0,3 ir polikarboksilatinis esteris -0,3, nano SiO₂- 0,1 vanduo- likęs kiekis. Ugniai atsparaus betono su mulito atliekų užpildu sudėtis masės % tokia : ugniai atsparaus betono sudėtinis riškis 35, mulitas (fr. 0-5 mm) - 65. Ugniai atsparaus betono su šamoto atliekų užpildu sudėtis masės % tokia: ugniai atsparaus betono sudėtinis riškis 35, andaluzitas (fr. 0-5mm) - 65.

Ugniai atsparaus betono sudėtinio rišiklio ir betono su skirtingos mineralinės sudėties užpildais bandinių fizikiniai, mechaniniai rodikliai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė.

Rodiklis	1 pavyzdys			2 pavyzdys		
	Rišiklis	Betonas su mulito atliekų užpildu	Betonas su šamoto atliekų užpildu	Rišiklis	Betonas su mulito atliekų užpildu	Betonas su šamoto atliekų užpildu
Stipris gniuždant po terminio apdorojimo 110°C temperatūroje, MPa	150	105	95	162	112	97
Stipris gniuždant po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje, MPa	180	110	92	194	112	93
Susitraukimas po terminio apdorojimo 1200 °C temperatūroje, %	0,45	0,25	0,14	0,5	0,36	0,1

Bandymai atlikti prisilaikant LST EN ISO 1927-6:2013 standarto.

Pareikštas ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis pasižymi pagerintomis technologinėmis savybėmis ir ilgalaikiškumu, geresnė granulimetrinė sudėtis leidžia pagaminti ugniai atsparius betonus su skirtingais užpildais, užtikrinant betono mišinyje visų reikiamų frakcijų gerą dalelių pasiskirstymą. Rišiklis užtikrina sąveiką tarp dalelių ir naujadarų susidarymą po terminio apdorojimo, tokiu būdu gaunant betono su skirtingais užpildais gniuždomąjį stiprį ne mažesnę nei 90 MPa, o susitraukimą neviršijantį 0,5 %.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis, į kurio sudėtį įeina aliuminatinis cementas, dispersinis šamoto užpildas, silicio dioksido mikrodulkės, natrio tripolifosfatas ir polikarboksilatinių esteris, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai apima metakaoliną ir nano SiO₂, esant tokiam komponentų santykiui, masės %:

aliuminatinis cementas	10-20;
dispersinis aliumosilikatas (šamotas)	60-80;
silicio dioksido mikrodulkės	6-11;
natrio tripolifosfatas	0,1-0,3;
polikarboksilatinių esteris	0,1-0,3;
metakaolinas	4-8;
nano SiO ₂	0,05-0,1;
vanduo	likęs kiekis.

2. Ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis, pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nano SiO₂ užtikrina trūkstantą nano-dydžio dalelių frakciją rišiklyje, ir užtikrina tolygų dalelių pasiskirstymą rišiklyje.

3. Ugniai atsparaus betono sudėtinis rišiklis, pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nano SiO₂ ir silicio dioksido mikrodulkės, sąveikaudamos su metakaolinu, užtikrina aukštas stiprio vertes ir tūrio pastovumą betone su skirtingos mineralinės sudėties užpildais tiek po džiovavimo, tiek ir po degimo.