



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01071**

(22) Data de depozit: **26.10.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2014** BOPI nr. **12/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**30.07.2013** BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:

- **CEPROCIM S.A.**, *BD.PRECIZIEI NR.6, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR**, *BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO*

(72) Inventatori:

- **MOHANU ILEANA**, *STR. ROMANCIERILOR NR.2, BL.C 4, SC.A, ET.1, AP.8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **PACEAGIU JENICA**, *STR.MOȚOC NR.9, BL.P 54, SC.1, ET.8, AP.164, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **MOANȚĂ ADRIANA**, *STR.BÎRNOVA NR.5, BL.M 117, SC.1, AP.3, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;*

- **PITICESCU ROXANA MIOARA**, *ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21, SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*
- **RUSTI CRISTINA FLORENTINA**, *ALEEA EROU MARIUS EMANOIL BUTEICĂ NR.8, BL.62, AP.37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- ALI NAZARI, SHADI RIAHI, "THE EFFECTS OF ZnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON STRENGTH ASSESSMENTS AND WATER PERMEABILITY OF CONCRETE IN DIFFERENT CURING MEDIA", MAT.RES. VOL.14, NO.2, SAO CARLOS, 2011; ALI NAZARI, SHADI RIAHI " OPTIMIZATION OF ZnO<sub>2</sub> NANOPARTICLE CONTENT IN BINARY BLENDED CONCRETE TO ENHANCE HIGH STRENGTH CONCRETE", INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, VOL.102, NO.4, PP.457 - 463, APRIL 2011**

(54) **CIMENT PORTLAND CU CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ ADIȚIONATĂ CU NANOPARTICULE DE ZnO**



# RO 128625 B1

1 Prezenta invenție se referă la un ciment Portland cu conținut de compozit nanostructurat pe bază de ZnO și cenuși de la termocentrală, pentru aplicații în industria construcțiilor.

3 Scopul invenției este de a obține un ciment cu proprietăți de autocurățare, utilizând un agent fotoactiv, cum este oxidul de zinc nanometric (ZnO), fixat pe particule de 200 μm  
5 cenușă de termocentrală. Compozitul pe bază de oxid de zinc nanometric și cenușă de termocentrală este obținut prin procedeul hidrotermal, la temperaturi joase și presiuni înalte.  
7 Sinteza hidrotermală, atât din perspectiva ecologică, cât și din perspectiva tehnologică, este un procedeu care permite, datorită presiunii înalte, modificarea structurii cenușilor volatile  
9 într-o formă mai puțin toxică, și obținerea unor compozite pe bază de cenuși volatile și ZnO, cu aplicații în industria construcțiilor.

11 Sinteza hidrotermală este o tehnologie de cristalizare a materialelor (compușilor chimici) direct din soluție apoasă, prin controlul strict al variabilelor termodinamice (temperatură,  
13 presiune și compoziție). Aceasta reprezintă un proces care utilizează reacțiile de fază omogene sau heterogene în soluții apoase la temperaturi și presiuni ridicate ( $t > 25^\circ \text{C}$  și  $p > 100 \text{ kPa}$ ), pentru a cristaliza materiale ceramice anhidre direct din soluție. Reactanții utilizați în sinteza hidrotermală sunt numiți precursori și pot fi sub formă de soluții, geluri și suspensii. Agenții de mineralizare sunt fie aditivi organici, fie anorganici, și sunt utilizați des  
17 pentru controlul pH-ului, sau în concentrații extrem de mari (10 m), pentru a iniția solubilitatea. Alți aditivi organici sau anorganici pot fi folosiți pentru a iniția dispersarea particulelor sau pentru a controla morfologia cristalului.

21 Limitele superioare ale sintezei hidrotermale pot atinge peste  $1000^\circ \text{C}$  și 500 MPa. Din punctul de vedere al producției de materiale pe scară largă, restricțiile practice de temperatură și presiune sunt în jur de  $350^\circ \text{C}$  și 100 MPa (presiunea de vapori saturați a apei la această temperatură este 16 MPa).

25 Sinteza hidrotermală este una dintre cele mai "atractive" tehnologii din punct de vedere economic. Diferite tipuri de materiale cu aplicații multiple au fost obținute prin această metodă. Una dintre cele mai importante aplicații a fost cea legată de protecția mediului.

27 Metoda hidrotermală este una dintre metodele de viitor datorită numeroaselor  
29 avantaje.

Este un procedeu unde reacțiile au loc într-o singură fază sau în mai multe faze, în soluții apoase, în condiții specifice de presiune și temperatură, și care permite obținerea materialelor nanocristaline.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la obținerea unei compoziții de ciment cu adaos de compozit nanostructurat, pe bază de oxid de zinc și cenuși de la termocentrale, care prezintă o rezistență bună la biodeteriorare și compresiune.

35 Compoziția de ciment Portland, conform invenției, este constituită din clincher Portland în proporție de 94...98%, cenușă de termocentrală adăugată cu nanoparticule de ZnO în proporție de 2...6%, raportul dintre ZnO și cenușa de termocentrală fiind de 1:1,22,  
37 și întârziator de priză sulfat de calciu dihidrat în proporție de 1...3%, cimentul Portland având o rezistență mecanică la încovoiere de 7,5...6,55 Mpa, și la compresiune de 48...50,5 Mpa,  
39 iar eficiența de fotodegradare ( $\eta$ ) a colorantului metiloranj este 11,5... 15,5%.

41 Cimentul Portland, conform invenției, se obține prin măcinarea concomitentă, până la o suprafață specifică de 3500...3550  $\text{cm}^2/\text{g}$ , a unui amestec format din 94...98% clincher Portland, 2...6% cenușă de termocentrală adăugată cu nanoparticule de ZnO, și întârziator de priză (sulfat de calciu dihidrat-ghips) în proporție de maximum 3%.

43 Principalele avantaje ale metodei hidrotermale de obținere a unor compozite pe bază de cenuși volatile și ZnO sunt:

47 i) versatilitatea: materiale cu diferite forme - fibre, sfere, ace, monoliți;

# RO 128625 B1

- ii) diminuarea costurilor pentru instrumente, energie și resurse; 1
- iii) metodă ecologică: mediu netoxic, soluții apoase, în timpul procesului hidrotermal nu sunt eliberate gaze toxice, consum de energie scăzut; 3
- iv) metoda "single-step" (produse cristaline obținute într-o singură etapă) nu implică tratamente termice ulterioare; 5
- v) se obține un material unic, ce este imposibil de preparat pe alte căi: monocristale, oxizi metastabili; 7
- vi) nucleația, creșterea și îmbătrânirea cristalitelor se realizează uniform, dimensiunile de particule, morfologia și agregarea pot fi controlate. 9
- Avantajul cimentului Portland cu proprietăți de autocurățare, conform invenției, este că în compoziția acestuia se utilizează un deșeu, cenușa de termocentrală. 11
- Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției. 13

## Exemplul 1

Se macină împreună un amestec de 94% clincher Portland, 6% cenușă de termocentrală adiționată cu nanoparticule de ZnO și 2% ghips, raportat la (clincher- cenușă), până la o finețe de 3540 cm<sup>2</sup>/g. 15

Materialele utilizate au următoarele caracteristici chimice: 17

Material	Compoziție oxidică, %								
	PC	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Clincher Portland	2,83	20,10	6,51	4,39	62,32	1,29	0,44	0,96	0,49

Material	Compoziție oxidică, %									
	U	A.C.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> anhidru
Ghips	0,11	19,98	0,18	0,23	0,12	32,70	0,00	43,73	95,50	3,92

Cenușa adiționată cu nanoparticule de ZnO are raportul ZnO:cenușă = 1:1,22. 27

Cimentul Portland astfel obținut se caracterizează prin:

- rezistență la încovoiere 7,05 MPa și la compresiune 49,01 MPa, la 28 zile; 29
- eficiență în îndepărtarea colorantului metiloranj = 15,3%. 31

## Exemplul 2

Se macină împreună un amestec de 94% clincher Portland, 6% cenușă de termocentrală adiționată cu nanoparticule de ZnO și 2% ghips, raportat la (clincher+ cenușă), până la o finețe de 3540 cm<sup>2</sup>/g. 33

Materialele utilizate și cenușa de termocentrală adiționată cu nanoparticule de ZnO sunt conform exemplului 1. 35

Cimentul Portland astfel obținut se caracterizează prin: 37

- rezistență la încovoiere 6,51 MPa și la compresiune 50,03 MPa, la termenul de 28 zile; 39
- eficiență în îndepărtarea colorantului metiloranj = 11,7%.

## Revendicări

1

3

1. Compoziție de ciment Portland pe bază de clincher și cenușă de termocentrală, **caracterizată prin aceea că** este constituită din clincher Portland în proporție de 94...98%, cenușă de termocentrală adiționată cu nanoparticule de ZnO în proporție de 2...6%, raportul dintre ZnO și cenușa de termocentrală fiind de 1:1,22, și întârzietor de priză sulfat de calciu dihidrat în proporție de 1...3%, cimentul Portland având o rezistență mecanică la încovoiere de 7,5...6,55 Mpa și la compresiune de 48...50,5 Mpa.

5

7

9

2. Compoziție de ciment Portland, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** cenușa de termocentrală adiționată cu nanoparticulele de ZnO, utilizată ca adaos, este obținută prin procedeul hidrotermal.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 847/2014