



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00038

(22) Data de depozit: 25/01/2019

(41) Data publicării cererii:
30/07/2020 BOPI nr. 7/2020

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD.PROF. D. MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:
• BURDUHOȘ NERGIȘ DUMITRU DORU,
STR.UNIRII, NR.196, VATRA DORNEI, SV,
RO;

• VIZUREANU PETRICĂ, STR. PARCULUI
NR.10, BL.A1-3, SC.B, PARTER, AP.4, IAȘI,
IS, RO;

• CORBU OFELIA CORNELIA,
CALEA MĂNĂȘTUR, NR.89, BL.E10, SC.I,
ET.3, AP.13, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;

• ABDULLAH MOHD MUSTAFA AL BAKRI,
NR.7, JALAN DUA, TAMAN SRI SENTUA,
JALAN RAJA SYED ALWI, KANGAR,
PERLIS, MY;

• SANDU VICTOR ANDREI, STR.PINULUI,
NR.10, IAȘI, IS, RO

(54) GEOPOLIMER ECOLOGIC PE BAZĂ DE CENUȘĂ
DE TERMOCENTRALĂ ȘI PULBERE DE STICLĂ
DIN DEȘEURI RECICLATE, PENTRU APLICAȚII
ÎN DOMENIUL CONSTRUCȚIILOR, ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material de construcție de tip geopolimer ecologic, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul conform invenției este constituit (în procente masice) din 35...37% cenușă de termocentrală, 15...17% pulbere de sticlă, 27...29% soluție de silicat de sodiu și 19...21% soluție de hidroxid de sodiu 10 M. Procedeu conform invenției constă în amestecarea într-un malaxor a cenușii de termocentrală uscată și cernută în prealabil, având granulația sub 80 μm, cu pulbere de sticlă uscată cu granulația sub 100 μm, se

adaugă activatorul alcalin format dintr-un amestec de soluție de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu, compoziția se amestecă timp de 10 min, după care se toarnă în matrițe, se supune la vibrații și se lasă la uscat 24 h la temperatura camerei, materialul rezultat având o rezistență la compresiune de 9...12 N/mm² după 7 zile.

Revendicări: 2
Figuri: 1



**GEOPOLIMER ECOLOGIC PE BAZĂ DE CENUȘĂ DE TERMOCENTRALĂ ȘI PULBERE
DE STICLĂ DIN DEȘURI RECICLATE PENTRU APLICAȚII ÎN DOMENIUL
CONSTRUCȚIILOR ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

Invenția se referă la un geopolimer ecologic pe bază de cenușă de termocentrală și pulbere de sticlă din deșuri reciclate pentru aplicații în domeniul construcțiilor, care se activează alcalin cu o soluție de silicat de sodiu și sodă caustică, printr-un proces cunoscut sub numele de geopolimerizare [1]. Materialul rezultat prezintă o compoziție chimică originală și este destinat aplicațiilor în domeniul materialelor de construcții: plăci pentru fațade, șape, cărămizi, izolații refractare, bolțari etc.

După cum se cunoaște din literatură [2-3], materialele utilizate în domeniul construcțiilor, în special la căptușirea cuptoarelor industriale, trebuie să aibă caracteristici specifice, cum ar fi: refractaritate ridicată, rezistență mare la compresiune și coroziune, duritate și reziliență ridicată, densitate mică, etc.

Materialele uzuale care se folosesc în prezent în domeniul construcțiilor sunt materialele ceramice clasice: betoane pe bază de ciment Portland, mortare refractare silicioase, mortare refractare silico-aluminoase, mortare magnezice, etc.

Se știe că unele dintre aceste materiale prezintă dezavantaje legate de modul de obținere, de proprietățile acestora (evoluția în timp a rezistenței la compresiune, rezistența la coroziune, rezistența la cicluri de îngheț-dezghet etc.) sau de impactul asupra mediului, de aceea cercetările din ultimul deceniu în domeniul materialelor de construcții, au contribuit la îmbunătățirea proprietăților și a modului de obținere, prin utilizarea unor deșuri pentru fabricarea acestora, obținându-se materiale prietenoase cu mediul înconjurător (*eng. ecofriendly*).

La obținerea unui material pentru aplicații în domeniul construcțiilor trebuie luat în considerare impactul exploatării materiei prime asupra mediului, proprietățile mecanice, în special rezistența la compresiune, coroziune și abraziune, precum și coeficientul de transfer termic.

În general, geopolimerii prezintă proprietăți chimice și mecanice comparabile cu cele ale materialelor pe bază de ciment Portland. Se cunosc mai multe tipuri de geopolimeri, aceștia de diferențiază în funcție de sursa de materie primă folosită: cenușă de termocentrală, metacaolin, nămol roșu, steril minier etc. [4] sau de tipul de activator: hidroxid de sodiu și silicat de sodiu, hidroxid de potasiu și silicat de sodiu etc. Modul de obținere, raportul dintre hidroxidul de sodiu și silicatul de sodiu și raportul dintre solid și lichid ideal pentru obținerea

26

unui corp solid sunt specifice fiecărei surse de materie primă în parte (în funcție de compoziția chimică).

La obținerea unui geopolimer poate fi utilizat orice material bogat în aluminiu și siliciu, ce poate fi dizolvat de o soluție alcalină. La nivel global s-au identificat o serie de deșeuri cu potențial pentru geopolimerizare, cum ar fi: cenușa de termocentrală (eng. fly ash = cenușă zburătoare), nămolul roșu, zgura de furnal, etc. După reacția chimică dintre materia solidă, deșeurul, și activatorul alcalin, o soluție de silicat de sodiu sau silicat de potasiu și hidroxid de sodiu, se obține un material total anorganic cu structură similară cu cea a zeoliților. Geopolimerii constau într-o rețea tetraedrică de Si-O-Al ce pun în comun atomi de O pentru formarea unor molecule de tip poli-sialați, poli-siloxo sau poli-sialat-disiloxo, în funcție de raportul dintre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ din sistem [5].

Toate aceste soluții prezentate implică costuri ridicate privind energia electrică fiind procesate la temperaturi ridicate [6-9], folosirea cimentului Portland, folosirea de agregate naturale [10], fluxuri tehnologice complexe [11-13] etc.

Invenția de față elimină dezavantajele mai sus menționate, prin aceea că este obținută la temperatura camerei, cu consum minim de energie, implică reutilizarea a două deșeuri, nu implică folosirea cimentului Portland, prezintă proprietăți comparabile cu cele ale materialelor pe bază de ciment Portland.

Scopul invenției este realizarea unui material ecologic folosind deșeuri industriale, fără ciment Portland, ce poate fi utilizat în construcții.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material geopolimeric, obținut cu emisii reduse de CO_2 , amprenta de CO_2 a acestuia fiind cu aproximativ 9% [14] mai mică decât cea a betonului pe bază de ciment Portland. Înlocuirea cimentului cu cenușă și reziduuri industriale are ca scop valorificării acestora prin obținerea unui material „prietenos cu mediul” cu proprietăți asemănătoare cu ale betoanelor pe bază de ciment Portland.

Geopolimerii ecologici pe bază de cenușă de termocentrală și pulbere de sticlă din deșeuri reciclate pentru aplicații în domeniul construcțiilor, se obțin prin amestecul a patru componente, dintre care doi solizi și doi lichizi.

Compoziția chimică oxidică a cenușelor de termocentrale, ce pot fi utilizate la acest tip de geopolimer, este următoarea: 46-49 % SiO_2 , 27-29 % Al_2O_3 , 9-11 % Fe_2O_3 , 5-7 % CaO , 2-3 % K_2O , 1,5-2,5 % MgO , 1-1,5 % TiO_2 , 0,4-0,7 % Na_2O , 0,4-0,7 % P_2O_5 și alți componente

oxidici sub 0,1 %. Compoziția pulberii de sticlă este următoarea: 70-71 % SiO₂, 1,5-2 % Al₂O₃, 0,8-1 % Fe₂O₃, 12-14 % Na₂O, 9-11 % CaO, 2-3 % MgO și alți componenți oxidici sub 0,1 %. Specificațiile soluției de silicat de sodiu sunt următoarele: soluție de silicat de sodiu extra pură, densitate la 20°C între 1,296 – 1,396 g/ml, Na₂O (acidimetrie) între 7,5 – 8,5 %, SiO₂ (acidimetrie) între 25,5 – 28,5 %, Fe ≤ 50 ppm și metale grele (Pb) ≤ 50 ppm.

Procedul de obținere constă în pregătirea componentei solide și a celei lichide, astfel: cenușa de termocentrală este prelevată din haldă, uscată, cernută (s-au folosit doar particulele mai mici de 80 μm) și amestecată cu pulberea de sticlă curată și uscată (cu particule mai mici de 100 μm), soluția de NaOH 10 M (31,4 % NaOH și 68,6 % apă) este preparată din fulgi de hidroxid de sodiu (puritate ≥ 97%) dizolvați în apă cu 24 de ore înainte de amestecarea cu soluția de silicat de sodiu. Cei 4 compuși sunt amestecați împreună într-un vas de inox, cu ajutorul unui mixer de turație mică, timp de 10 minute. Pasta geopolimerică este turnată în matriță, supusă la vibrații și apoi se lasă la uscat minim 24 de ore la temperatura camerei. Compoziția materialului este conform tabelului 1.

Tabelul 1. Compoziția procentuală a componenților amestecului

Material	%
Cenușă < 80 μm	35 ÷ 37
Sticlă < 100 μm	15 ÷ 17
Soluție de silicat de sodiu	27 ÷ 29
Soluție de hidroxid de sodiu (10 M)	19 ÷ 21

În cadrul acestei rețete raportul masic dintre soluția de silicat de sodiu și soluția de hidroxid de sodiu cu concentrația molară de 10 (10 M) folosită este de 1,5 (formula 1), iar raportul masic dintre solid (cenușă și sticlă) și lichid (silicat de sodiu și hidroxid de sodiu) este de 1 (formula 2).

$$\frac{\text{g soluție de silicat de sodiu}}{\text{g soluție de hidroxid de sodiu 10M}} = 1,5 \quad (1)$$

$$\frac{\text{g solid (cenușă +sticlă)}}{\text{g soluție (silicat de sodiu +hidroxid de sodiu)}} = 1 \quad (2)$$

Avantajele invenției:

- **utilizează deșuri** de sticlă/sterii ca materie primă ce sunt obținute prin concasare/măcinare/cernere, sub formă de pulbere fină;
- materia primă este ușor de procurat, fiind un deșeu industrial;
- în comparație cu materialele convenționale, sunt mult ușor de preparat fiind obținuți doar prin amestecarea unor componenți, cu consum minim de energie;
- obținerea se realizează cu emisii scăzute de gaze cu efect de seră;
- poate fi utilizat la aplicații multiple: placări de fațade, pardoseli, panouri decorative, trepte, contratrepte, mobilierul de gradina etc.

Exemplu de realizare a invenției

În continuare se dă un exemplu de realizare, în baza figurii 1, care reprezintă:

- Figura 1. Fluxul tehnologic de obținere a geopolimerului

Se amestecă cenușa de termocentrală, după ce a fost uscată și cernută în prealabil, cu pulbere de sticlă uscată, într-un malaxor, conform procentelor din tabelul 2. Se adaugă activatorul alcalin format dintr-un amestec de soluție de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu (preamestecat cu apă). Se amestecă compoziția timp de 10 minute. Se toarnă compoziția în matrițe, se supune la vibrații și se lasă la uscat minim 24 de ore la temperatura camerei. Componentele solide sunt uscate în prealabil pentru a reduce influența apei asupra amestecului total. Reprezentarea schematică a fluxului tehnologic de obținere a geopolimerului este prezentată în Figura 1.

Tabelul 2. Compoziția materialului

Material	
Cenușă < 80 μm	36g
Sticlă < 100 μm	16g
Soluție de silicat de sodiu	28g
Soluție de hidroxid de sodiu (10 M)	20g

În cadrul acestei rețete raportul masic dintre soluția de silicat de sodiu și soluția de hidroxid de sodiu cu concentrația molară de 10 (10 M) folosită este de 1,5, iar raportul masic dintre solid (cenușă și sticlă) și lichid (silicat de sodiu și hidroxid de sodiu) este de 1.

Compoziția chimică oxidică a cenușii de termocentrală utilizată este următoarea: 47,8 % SiO₂, 28,6 % Al₂O₃, 10,2 % Fe₂O₃, 6,4 % CaO, 2,4 % K₂O, 2,0 % MgO, 1,3 % TiO₂, 0,6 % Na₂O, 0,4 % P₂O₅ și alți componenți oxidici sub 0,1 %. Compoziția pulberii de sticlă este

următoarea: 70,8 % SiO₂, 1,81 % Al₂O₃, 30,93 % Fe₂O₃, 13,2 % Na₂O, 9,89 % CaO, 2,40 % MgO și alți componenți oxidici sub 0,1 %. Specificațiile soluției de silicat de sodiu sunt următoarele: soluție de silicat de sodiu extra pură, densitate (20 °) între 1,296 – 1,396 g/ml, Na₂O (acidimetrie) între 7,5 – 8,5 %, SiO₂ (acidimetrie) între 25,5 – 28,5 %, Fe ≤ 50 ppm și metale grele (Pb) ≤ 50 ppm.

Materialul obținut este caracterizat prin:

- rezistență la compresiune, determinată conform standardului C109 [16], cuprinsă între 9 și 12 N/mm² după 7 zile;
- pierdere de rezistență mai mică de 25 % (la procesul de îngheț-dezgheț repetat);
- rezistență la uzură (datorat conținutului de pulbere de sticlă).

Utilizarea acestui tip de geopolimer permite dezvoltarea unor soluții inovative și ecologice, folosind ca sursă de materie primă deșeurile industriale ce implică costuri economice și ecologice ridicate de depozitare și conservare.

REVENDICĂRI

1. Geopolimer ecologic pe bază de cenușă de termocentrală și pulbere de sticlă din deșeuri reciclate pentru aplicații în domeniul construcțiilor și procedeu de obținere a acestuia, **caracterizat prin aceea că**, utilizează un amestec dintr-o cenușă de termocentrală cu granulația sub 80 μm , într-un procent de $36\pm 1\%$ și pulbere de sticlă cu granulația sub 100 μm , într-un procent de $15\pm 1\%$, activat alcalin cu o soluție de silicat de sodiu $28\pm 1\%$ și o soluție de hidroxid de sodiu (10M) $20\pm 1\%$, cu raportul masic dintre soluția de silicat de sodiu și soluția de hidroxid de sodiu egal cu 1,5 și raportul masic dintre solid (cenușă și sticlă) și lichid (silicat de sodiu și hidroxid de sodiu) egal cu 1.
2. Geopolimer ecologic, **conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că**, se obține prin amestecarea într-un malaxor, mai întâi a cantității de cenușă de termocentrală, uscată și cernută în prealabil, cu pulbere de sticlă uscată, la care se adaugă activatorul alcalin format dintr-un amestec de soluție de silicat de sodiu și hidroxid de sodiu (preamestecat cu apă), compoziția astfel obținută se amestecă timp de 10 minute, după care se toarnă în matrițe, se supune la vibrații și se lasă la uscat 24h la temperatura camerei.

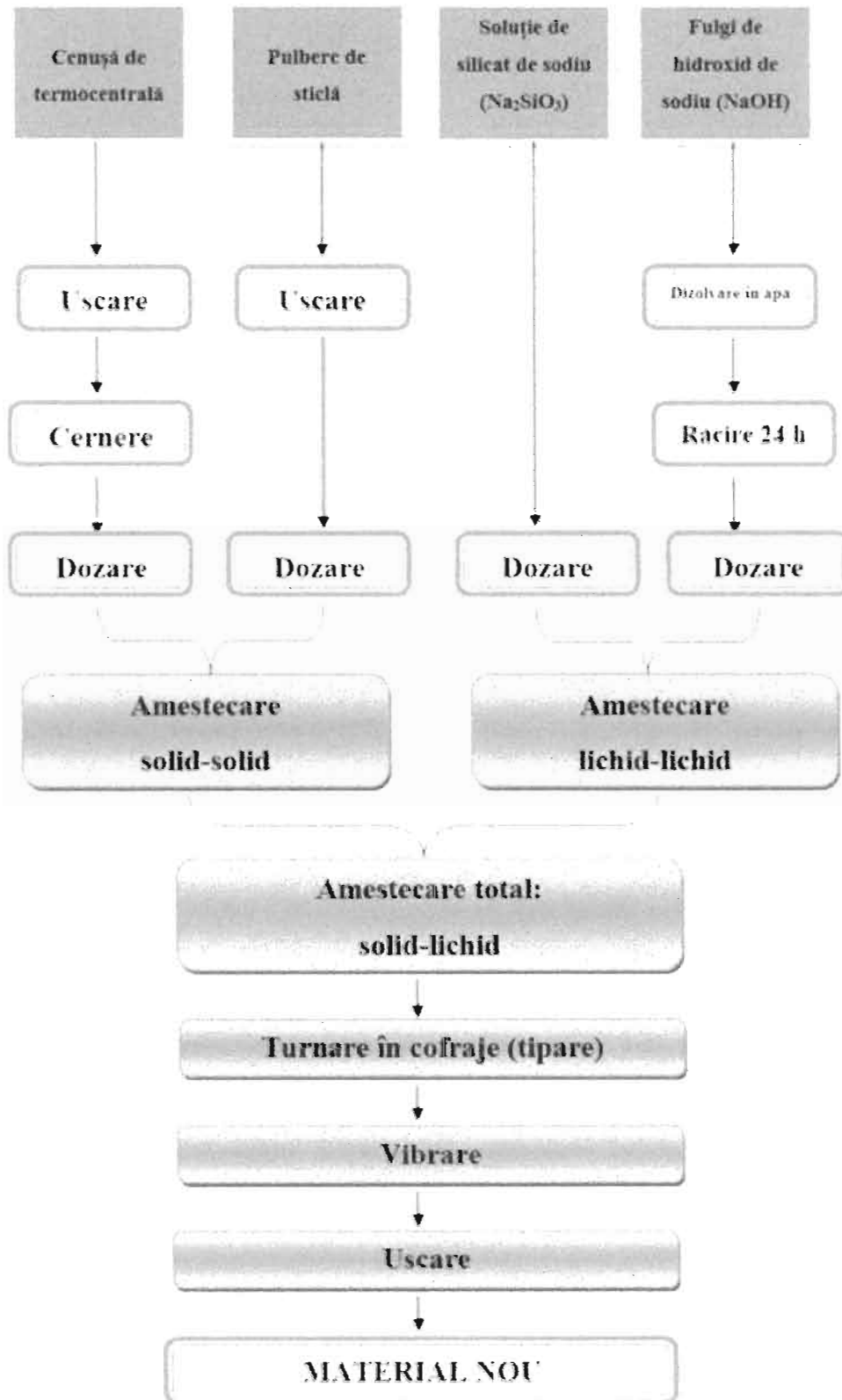


Figura 1. Fluxul tehnologic de obținere a geopolimerului