



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00500

(22) Data de depozit: 19/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE ÎN
CONSTRUCȚII, URBANISM ȘI
DEZVOLTARE TERITORIALĂ DURABILĂ
"URBAN - INCERC", ȘOS. PANTELIMON
NR.266, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• LĂZĂRESCU ADRIAN VICTOR,
PIAȚA ABATOR, BL.C2, SC.1, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• SZILAGYI HENRIETTE, STR.ARINILOR
NR.11, BL.H1, SC.1, ET.7, AP.25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BAERĂ CORNELIA, STR.PARIS NR.2,
ET.5, AP.19, TIMIȘOARA, TM, RO;
• HEGYI ANDREEA-CRISTINA,
STR.BUCIUM NR.5, BL.D3, SC.3, ET.3,
AP.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MEIȚĂ VASILE, CALEA CĂLĂRAȘILOR
NR. 174, BL. 58, ET. 7, AP. 19, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE REALIZARE ȘI LIANT GEOPOLIMER
ACTIVAT ALCALIN, FĂRĂ CONȚINUT DE CIMENT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un liant geopolimer activat alcalin fără conținut de ciment și la un procedeu de realizare a acestuia, utilizând ca materii prime cenușa de termocentrală disponibilă în România și un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu Na_2SiO_3 și hidroxid de sodiu NaOH, liantul fiind destinat realizării elementelor de construcție civile și industriale, precum și a finisajelor interioare și exterioare. Pro-cedeul conform invenției utilizează ca materii prime cenușa de termocentrală clasa F cu finețea ca rest pe sita de 0,045 mm de maxim 40% și un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu Na_2SiO_3 și hidroxid de sodiu NaOH, raportul

masic dintre soluția de Na_2SiO_3 și soluția de NaOH utilizate pentru prepararea activatorului alcalin fiind cuprins între 0,5...2,5, iar raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală este cuprins în intervalul 0,5...1,0. Liantul geopolimer conform invenției are următoarele valori ale caracteristicilor fizico - mecanice înregistrate la 7 zile după preparare: 1200...1400 Kg/m^3 densitate aparentă în stare uscată, 1,3...6,5 N/mm^2 rezistența la întindere prin încovoiere și 5,1...35,0 N/mm^2 rezistența la compresiune.

Revendicări: 2



Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment

Invenția se referă la un *Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*, utilizând ca materii prime cenușa de termocentrală disponibilă în România și un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), destinat realizării elementelor de construcție civile și industriale și finisaj interioare și exterioare ale acestora.

În urma *Procedului de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment* se obține un material inovativ, liantul geopolimer propriu-zis, sub formă de pastă, respectiv produs întărit după parcurgerea etapei de tratament termic inclusă în procedeu prezentat.

Principala particularitate a *Procedului de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment* este utilizarea materiilor prime locale, a cenușii de termocentrală de proveniență românească. Se propune utilizarea acestei cenuși de termocentrală prin aplicarea principiului cunoscut de activare alcalină.

Începând cu 1987, în industria construcțiilor și materialelor de construcții au fost introduse de către Davidovits noi materiale liante, cunoscute sub numele de “geopolimeri”. Acestea sunt un grup de lianți minerali, cu o compoziție chimică similară materialelor zeolitice naturale, dar cu o microstructură amorfă.

În 1979, Davidovits a descris aceasta nouă familie de materiale, ale caror matrice se bazează pe o structură Si-O-Al-O, prin alternarea tetraedrelor de SiO_4 și AlO_4 , unite între ele în trei direcții cu toți atomii de oxigen, numindu-le materiale geopolimere (Davidovits, 1979). Într-o metodă simplificată, se poate afirma că geopolimerii pot fi sintetizați prin activarea alcalină a unor materiale care sunt bogate în SiO_2 și Al_2O_3 (Al Bakri Abdullah et al., 2011b).

În principiu, materiile prime utilizate pentru producerea lianților geopolimerici sunt cenușa de termocentrală și activatorul alcalin. Activatorul alcalin este o soluție realizată din amestecarea cantitativ controlată de soluție de silicat de sodiu Na_2SiO_3 și o soluție de hidroxid de sodiu NaOH

În liantul geopolimer, mineralele alumino-silicate au o componentă majoră de SiO_2 (dioxid de siliciu) și Al_2O_3 (oxid de aluminiu) care este dizolvat din materia primă utilizată (cenușa de termocentrală) atunci când intră în contact cu o soluție puternic alcalină (activatorul alcalin). Există multe variante de activatori alcalini care au fost utilizați în sinteza geopolimerilor, de exemplu hidroxid de potasiu/sodiu (KOH/NaOH), silicat de potasiu/sodiu ($\text{K}_2\text{SiO}_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$), carbonat de sodiu (Na_2CO_3), hidroxid de calciu (Ca(OH)_2) sau combinații între aceste soluții alcaline (Panagiotopoulou et al., 2007). În figura 1 este prezentată schema de principiu privind aportul de oxizi necesar producerii liantului geopolimer al fiecărui material în parte.

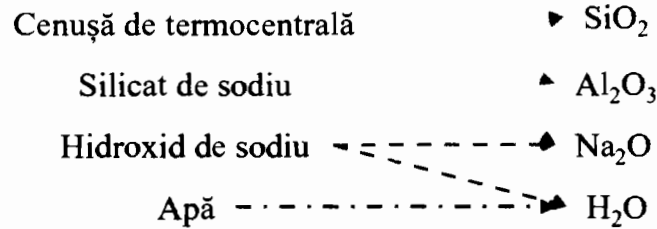


Fig. 1. Originea elementelor molare care compun pasta geopolimeră activată alcalin

Formula empirică pentru întregul proces de polimerizare este (Davidovits, 1988):



unde: M – reprezintă elementul alcalin, care poate fi: K (potasiu); Na (sodiu); Ca (calciu);

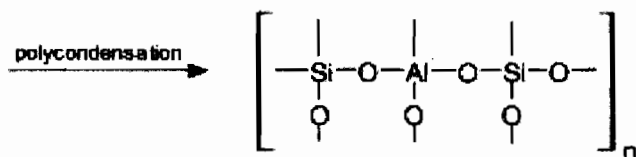
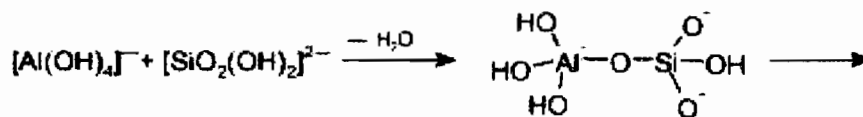
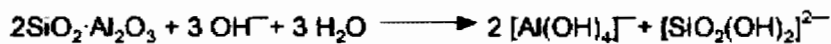
Simbolul “-” indică prezența unei legături;

n – reprezintă gradul de policondensare (sau polimerizare);

z – este 1, 2, 3 sau mai mare, până la 32;

w - reprezintă numărul moleculelor de apă legată.

În momentul în care cele două componente ale materialului geopolimer (solidele reactive și soluția alcalină) reacționează, se formează o rețea alumino-silicată, rezultând un produs dur, rezistent la apă (Duxon et al., 2007). Reacția de geopolimerizare mai poate fi exprimată chimic și conform sirului de ecuații chimice (2).



(2)

Reacția de geopolimerizare (Duxon et al., 2007)

În cazul materialelor geopolimere activate alcalin, pe bază de cenușă de termocentrală, procesul de dizolvare (reacția de geopolimerizare) a Si și al Al apare în momentul în care cenușa de termocentrală (cenușa zburătoare) intră în contact cu soluția alcalină. Apoi moleculele mai mari vor condensa și vor forma un gel care, sub atacul alcalin survenit la suprafața particulelor, va duce la o expansiune a gelului format acoperind golurile rămase pentru a forma o matrice. Acest atac alcalin are loc atât din exteriorul, cât și din interiorul moleculelor. Drept urmare, produsul de reacție este

generat atât în interiorul, cât și în exteriorul peliculei sferei, până în momentul în care particula de cenușă este complet dizolvată (Figura 2) (Pachengo et al., 2008).

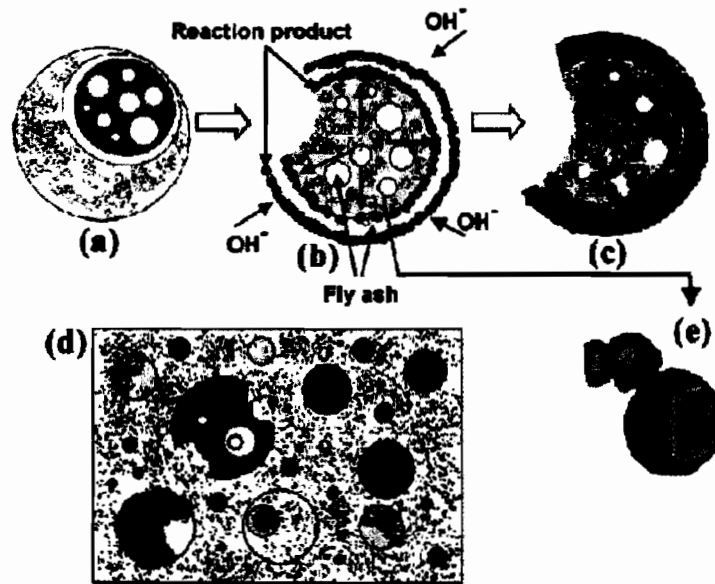


Fig. 2. Model descriptiv al activării alcaline a cenușii de termocentrală (Pachengo et al., 2008)

Reacția materialelor alumino-silicate într-un mediu puternic alcalin duce, în primul rând la ruperea legăturilor Si-O-Si, ulterior producându-se noi faze și mecanismul de formare pare a fi un proces care include prezența unei soluții (sintetizare prin soluție – synthesis via solution). Partea cea mai importantă a acestei reacții o constituie penetrarea atomilor de Al în structura originală Si-O-Si, când, de cele mai multe ori se formează geluri alumino-silicate. Compoziția acestor geluri poate fi caracterizată de formula 1 enunțată anterior. Fazele C-S-H și C-A-H își pot avea de asemenea originea în dependența acestora directă față de compoziția chimică a materialelor folosite și condițiile de producere a reacțiilor. De asemenea, concentrația de materie solidă are un rol important în procesul de activare alcalină (Al Bakri Abdullah et al., 2011a).

Începând cu anii 1990, majoritatea cercetărilor din domeniul materialelor geopolimere activate alcalin au fost axate pe microstructura acestor materiale și mult mai puțin pe studii privind predicții referitoare la proprietățile ingineresti ale acestor materiale, la capacități portante sub diferite tipuri de eforturi, durabilitate, etc și la posibilitățile de exploatare efectivă ale acestora.

În prezent, acești lianți sunt în curs de dezvoltare, cercetările fiind încurajate preponderent de nevoia de a reduce emisiile de CO_2 la nivel global. Având excelente proprietăți mecanice și rezistențe în medii agresive, aceste materiale reprezintă o oportunitate atât pentru mediul încojurător, cât și pentru inginerie, o alternativă la tehnologia tradițională (Lloyd și Rangan, 2010). Trebuie totuși ținut cont și de faptul că producerea de activatori pe baza de silicat de sodiu sau hidroxid de sodiu produce emisii care nu sunt de tipul “gazelor cu efect de seră” (SO_x , NO_x ,

fosfați, etc.), însă pot deveni problematici dacă nu se continuă dezvoltarea unor metode riguroase de producere a acestora (Herbert et al., 2011).

La nivel mondial, cercetările cu privire la materialele geopolimere activate alcalin există, dar punerea în operă a acestora diferă foarte mult, datorită unor factori care influențează foarte mult acest tip de material liant. Spre deosebire de betoanele realizate cu ciment Portland obișnuit, lianții geopolimeri nu formează hidrați de silicat de calciu pentru formarea matricei și pentru obținerea rezistențelor mecanice. În cazul materialelor geopolimere siliciul și aluminiul reacționează cu o soluție alcalină, formând un gel alumino-silicat care unește matricea cu agregatele și oferă rezistența necesară materialului. Astfel, materialele sursă și lichidul alcalin sunt cei doi mari constituenți ai geopolimerilor, rezistența acestui tip de liant depinzând direct de natura materialelor folosite și de tipul lichidului alcalin.

Pentru un material utilizat în industria construcțiilor, comportamentul mecanic este o proprietate de bază, care îl face potrivit sau nu pentru o aplicație specifică. Deoarece materialele geopolimere constituie o noutate în acest domeniu, rezistența la compresiune este un factor important. Încă din anul 1950, o rezistență la compresiune bună, lucrabilitatea și durabilitatea acestor materiale geopolimere au fost percepute ca fiind bune. Totuși, comportamentul la compresiune al geopolimerilor variază în funcție de materialele utilizate și metodele de producere ale acestui tip de material (Mehdi, 2009). Pentru a se obține un geopolimer cu o rezistență bună la compresiune, trebuie ținut cont de tipul și rapoartele molare ale oxizilor din materialul sursă bogat în Al-Si, tipul și pH-ul soluției alcaline și solubilitatea materialului sursă în soluția activatoare (Van Jaarveld et al., 2003).

Parametrii care influențează caracteristicile finale ale liantului geopolimer sunt:

- Proprietățile cenușii de termocentrală - compoziția oxidică a acesteia este definitorie pentru realizarea liantului geopolimer, așa cum se observă din figura 1, dar și finețea, caracterizată prin gurma de granulozitate sau rest pe sita de 0,045 mm influențează substanțial caracteristicile produsului final, așa cum se poate observa din mecanismul prezentat în figura 2.

- Proprietățile activatorului alcalin - s-a demonstrat că rezistența la compresiune a materialelor geopolimere activate alcalin crește în general odată cu creșterea concentrației specifice de activatori alcalini (Al Bakri Abdullah, 2011b). O concentrație mai mare a soluției de NaOH poate da naștere unor legături Si-O-Si mai puternice și îmbunătățește dizolvarea materialelor sursă în prezența activatorilor (Mishra et al., 2008).

- Raportul dintre Soluția Na_2SiO_3 și Soluția NaOH

- Raportul dintre activatorul alcalin și materialul sursă – acest parametru este utilizat des în proiectarea compozițiilor geopolimere activate alcalin cu scopul de a defini dozajul alcalin și totodată conținutul de apă din amestecul proiectat.

- Raportul dintre materiile prime solide și apa - deoarece apa din compoziție are un rol foarte important în procesul de întărire, raportul dintre apă și solidele din compoziție trebuie să fie atent monitorizat. Cantitatea totală de apă din amestec este dată de suma cantității de apă din soluțiile activatorului alcalin și eventuala apă extra, adăugată compoziției (w/s). Cantitatea totală de solide geopolimere este reprezentată de cantitatea de cenușă de termocentrală utilizată, cantitatea de agregate, precum și procentul de solide din constituenții activatorului alcalin.

- Parametrii tratamentului termic - pentru ca reacția de geopolimerizare să aibă loc cât mai rapid, pentru producerea de materiale geopolimere activate alcalin cu proprietăți mecanice ridicate și durabilitate crescută este necesar ca temperatura de întărire a amestecurilor să fie peste temperatura ambientală. Tratamentul termic este definit prin temperatura și durata acestuia.

Atât economia circulară, cât și dezvoltarea sustenabilă sunt concepte care se focalizează pe eficientizarea resurselor, ceea ce presupune un proces complex de management al deșeurilor cu un grad ridicat de reciclare și valorificare. Cantitatea mare de cenușă de termocentrală rezultată în urma arderilor cărbunilor pentru producerea de energie electrică, pe teritoriul României, poate crea noi oportunități de a utiliza acest reziduu ca substituent total al cimentului Portland pentru fabricarea de noi tipuri de materiale utilizate în construcții. În România există multe centrale termoelectrice ale căror cenușă, rezultată ca subprodus/deșeu ar putea fi exploatată pentru producerea de beton geopolimer bazat pe cenușă de termocentrală (Figura 3).



Fig. 3. Repartiția geografică a centralelor din România (CEPROCIM, 2009)

În brevetul de invenție cu numărul RO00121965 se menționează o invenție referitoare la o compoziție de ciment ecologic cu conținut de 35-40% cenușă de termocentrală. Acest material se deosebește de liantul geopolimer care face obiectul prezentei solicitări prin aceea că are un conținut

de ciment de 6-8% și soluție apoasă de ester a unei rășini modificate, rezultată din conifere de 0,18-0,22 l și este destinat realizării construcțiilor rutiere hidrotehnice.

În brevetul de invenție cu numărul RO00123502 se menționează o invenție referitoare la o compoziție pentru beton macroporos polimeric destinat construcțiilor civile și industriale. Compoziția betonului macroporos polimeric este constituită din agregate polimerice sub formă de cuburi având laturi de 25 mm, 15 mm și 10 mm, și sub formă de sfere cu diametrul de 3 mm, agregat mineral, cu o granulație de 0,05...0,1 mm, liant mineral, rășină acrilică, rășină epoxidică bisfenolică, întăritor și apă, ceea ce îl diferențiază net de liantul geopolimer care face obiectul prezentei solicitări.

În brevetul de invenție cu numărul RO00125903 se menționează o invenție referitoare la o compoziție și un procedeu de obținere a unui amestec ciment-polimer precum și procedeu de aplicare a compoziției la pavat drumuri și șosele. Acest amestec ciment - polimer conține 14,5...16,5% ciment, 5,5...7,5% apă de râu de munte, 0,5...1,93% amestec de polimeri într-un raport de 1:3,9...1:4,1 față de apă, cenușă de termocentrală, negru de fum, oxid de zinc și 75...80% agregate minerale. Deși se utilizează cenușă de termocentrală în compoziția ciment-polimer, conținutul de ciment dar și de polimer, negru de fum și oxid de zinc diferențiază acest material de liantul geopolimer care face obiectul prezentei solicitări.

În brevetul de invenție cu numărul RO00106126 se menționează o invenție referitoare la un procedeu de obținere a unor produse din betoane pe bază de cenușă de termocentrală în care se omogenizează 62 ... 78% cenușă cu 8 ... 16% activator chimic calcic, deșeuri din fibră desticlă și apă. Conținutul de activator chimic calcic și deșeuri din fibră de sticlă, precum și întărirea realizată 15 °C - 30°C și umiditate de 70 - 100% sau prin efect de seră diferențiază acest procedeu de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment care face obiectul prezentei solicitări.

În brevetul de invenție cu numărul RO00129872 se menționează o invenție referitoare la un procedeu de obținere a betoanelor termoizolatoare pe bază de cenușă grea de termocentrală. Acest procedeu constă în aceea că în amestecul uscat de beton se adaugă, în procente masice, 25...80% agregat granular de tip cenușă grea de termocentrală și 20...50% liant hidraulic de tip ciment silico-calcic sau alumino-calcic având un conținut de minimum 35% Al_2O_3 , produsul având o temperatură de utilizare de 900...1100°C. Compoziția amestecului, caracteristicile cenușii, lipsa tratamentului termic și temperatura de utilizare reprezintă o diferență evidentă față de procedeu de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment care face obiectul prezentei solicitări.

În brevetul de invenție cu numărul EP2852562, publicat și sub numerele UAa201413803, CA2874234, CN104781209, US20150321960, AU2013264456, DK2852562, BR112014029174, ES2625015, ID2015/01680, MYPI 2014003224, IN2396/MUMNP/2014, PT2852562,

WO2013/176545 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține zahăr, derivați ai acestuia, acizi organici și sare.

În brevetul de invenție cu numărul EP2951133, publicat și sub numerele KR1020150118969, US20150376060, RU2015133906, ID2017/00351, TH160513, BR112015018590, IN2336/KOLNP/2015, RU0002664723, WO2014/118242, se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer rezistent la foc, cu compuși pe bază de magneziu.

În brevetul de invenție cu numărul US09290416 se menționează o invenție referitoare la un procedeu de realizare a unui material geopolimer pe bază de cenușă de termocentrală, dar principiul de realizare este bazat pe metodă de calcul teoretic al compoziției. Un procedeu asemănător este prezentat și în brevetul de invenție cu numărul WO2005049522, publicat și sub numerele ZA2006/04360, EP1689691, US20070125272, CN1882516, CA2545407, NZ547756, AU2004290614, IN1311/KOLNP/2006, EP1689691, a cărui principală diferență față de propunerea prezentată este conținutul de 40-60% agregate, iar activatorul alcalin poate conține un silicat a metalelor din grupa alcalino-pământoase, nu neapărat silicatul de sodiu.

În brevetul de invenție cu numărul CN106630903 se menționează o invenție referitoare la fundații cu durabilitate ridicată realizate din beton geopolimer în a cărui compoziție se regăsește cenușă de termocentrală dar și zgură.

În brevetul de invenție cu numărul WO2011135584, publicat și sub numărul IN1365/MUM/2010, se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer activat alcalin, dar în compoziția căruia se regăsește și hidroxid de calciu și ciment Portland.

În brevetul de invenție cu numărul IN1830/CHE/2015 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer pe bază de cenușă activată alcalin, dar cu întărire la temperatura normală, fără tratament termic.

În brevetul de invenție cu numărul CN104529300 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer cu conținut de pulbere de sticlă, zgură, caolin, oxid de zinc, dioxid de titan etc.

În brevetul de invenție cu numărul IN6203/DELNP/2011, publicat și sub numerele EP2385966, US20110271876, CN102325736, WO2010/079414 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține zgură de furnal și bauxită.

În brevetul de invenție cu numărul NZ707001, publicat și sub numerele US20150321954, AU2013344816, WO2014/075134 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și carbonat de sodiu.

În brevetul de invenție cu numărul CN103172295 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziția activatorului conține trietanolamina, a reducător de apă naftalinic, pudră de cuarț și lapte de var.

În brevetul de invenție cu numărul IN7105/CHE/2015 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și nisip cu curbă granulometrică controlată.

În brevetul de invenție cu numărul CN109437701 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și argilă și pubră de cristobalit.

În brevetul de invenție cu numărul CN106336158 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și pudră de deșeuri minerale, silice ultrafină, agent reducător de apă și agregate.

În brevetul de invenție cu numărul CN106082927 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și zgură, micro-pudră din deșeuri din construcții și pudră de hidroxid de sodiu.

În brevetul de invenție cu numărul JP2016005994 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și zgură de furnal și silice ultrafină.

În brevetul de invenție cu numărul RU0002599742 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și hidroxid de potasiu și silice ultrafină, iar activatorul alcalin conține și silicat de potasiu..

În brevetul de invenție cu numărul WO2016030904 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție nu conține hidroxid de sodiu, în schimb conține zgură de furnal.

În brevetul de invenție cu numărul RU0002517729 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține un aditiv intensificator de gelifiere pe bază de minerale argiloase (montmorilonit), iar temperatura de tratament termic este cuprinsă în intervalul 25°C -75°C.

În brevetul de invenție cu numărul IN201841008645 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține zgură de furnal, nanosilice, apă de mare și praf de marmură.

În brevetul de invenție cu numărul CN101891498 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține praf de aluminiu.

În brevetul de invenție cu numărul IN201737001848, publicat și sub numerele AU2015303826, US20170204008, CN107074651, WO2016/023073 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține fie cenușă de termocentrală, fie un filo-silicat de aluminiu ca înlocuitor al acesteia.

În brevetul de invenție cu numărul WO2014141051, publicat și sub numărul EP2970003 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer celular, cu densitate aparentă de 400 kg/m³ - 1200 kg/m³ și rezistență la compresiune la 28 zile de la turnare de 3 - 17 MPa și care în

compoziție conține ciment Portland, zgură de furnal, meta-caolin, praf de cuptor, aluminosilicați puzzolanici bogați în oxid de calciu și agent de gelifiere.

În brevetul de invenție cu numărul WO2012083255, publicat și sub numerele CA2821512, EP2651846, JP2013545714, MX342948, RU2013132983, KR1020140010018, RU0002599742, BR112013014685, VN35844 TH147136, CN107265937, IN5571/CHENP/2013, EG27474 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține aditiv puzzolanic, nanosilice, iar temperatura de tratament termic este 90-150 °C.

În brevetul de invenție cu numărul IN9721/DELNP/2014, publicat și sub numerele UAa201412514, CA2871577, CN104245621, EP2841390, JP2015514675, KR1020150006855, RU2014146785, NZ702224, AU2013252686, RU0002622263, BR112014025056, MYPI 2014703079, WO2013/163010, se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține și sulfat de calciu.

Cu toate că în documentele prezentate mai sus există elemente comune cu ***Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment***, - în general prezența cenușii de termocentrală și utilizarea metodei de activare alcalină a acesteia, nici unul dintre ele nu face referire la un produs sau procedeu de obținere a unui liant geopolimer utilizând exclusiv cenușă de termocentrală disponibilă în România și fiecare dintre cele anterior prezentate au cel puțin o particularitate care le diferențiază. Așa cum s-a prezentat anterior, caracteristicile generale, compoziția oxidică și finețea cenușii de termocentrală, precum și etapele tehnologice de preparare a activatorului alcalin sunt esențiale pentru realizarea liantului geopolimer și diferențiază evident procedeul de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment care face obiectul prezentei solicitări, în raport cu documentele prezentate și analizate mai sus.

Scopul acestei invenții este de a oferi, utilizând materiale locale din România, o soluție completă și prietenoasă cu mediul pentru realizarea de materiale de construcții alternative, cu impact redus asupra mediului prin aplicarea conceptului de economie circulară pentru cenușa de termocentrală care dintr-un sub-produs industrial devine materie primă în proiectarea și realizarea materialelor geopolimere activate alcalin, prevenind astfel conversia sa în deșeu haldat.

Inovativitatea acestei invenții constă în valorificarea materialelor locale prin dezvoltarea de compoziții noi de materiale activate alcalin doar pe bază de cenușă de termocentrală și proiectarea specifică a compozițiilor.

Problema pe care o rezolvă acest ***Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment***, prin concepția sa, este oferirea unei posibilități de realizare a unui liant fără conținut de ciment care reintroduce în circuitul economic un subprodus/deșeu - cenușa de termocentrală, care până în prezent este haldat. Prezenta solicitare este fundamental motivată pe necesitatea, identificată atât la nivel global, cât și la nivel național, de a implementa principiile unei

dezvoltări durabile, cu consum sustenabil a resurselor, de valorificare a deșeurilor existente și prevenție a generării unora noi, în contextul ecologic mondial de reducere drastică a efectelor cu caracter nociv referitor la poluarea, destabilizarea ecosistemelor, încălzirea globală și toate elementele conexe acestora. În acest sens prezenta propunere abordează cercetarea în profunzime a potențialului valorificării cenușii de termocentrală, ca materie primă, pentru dezvoltarea de noi materiale de construcții, betoane alternative, ecologice, prin studierea caracteristicilor materialelor constituente ale acestor tipuri de materiale, ale interacțiunii dintre acestea și prin propunerea de soluții inovative, sustenabile pentru industria construcțiilor. Modalitatea de dezvoltare a de noi materiale de construcții, alternative, ecologice o reprezintă dezvoltarea materialelor geopolimere activate alcalin, pe bază de cenușă de termocentrală, utilizând materiale locale din România.

Dificultatea realizării liantului geopolimer constă în aceea că caracteristicile fizico-chimice ale cenușii de termocentrală variază în funcție de parametrii tehnologici ai termocentralei, tipul de cărbune ars, tipul instalației de captare, modalitățile de prelucrare post-captare a cenușii etc. Astfel, cenușa de termocentrală poate prezenta variații ale compoziției oxidice, granulozitate, suprafață specifică etc., toate acestea influențând evoluția mecanismului de geopolimerizare.

Avantajele utilizării **Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment** sunt posibilitatea reintroducerii în circuitul economic a unui deșeu haldat, poluant - cenușa de termocentrală și contribuția la reducerea emisiilor de carbon ca urmare a faptului că nu utilizează ciment - cunoscut fiind faptul că industria producătoare de ciment este puternic poluatoare.

Exemplu de realizare

Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment utilizează următoarele materii prime:

- I. cenușa de termocentrală - material pulverulent, cu finețea caracterizată ca rest pe sita de 0,045 mm, maxim 40%. Se utilizează cenușă de termocentrală Clasa F, conform ASTM C618/2019 cu următoarele condiții impuse pentru compoziția oxidică: $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70\%$; $\text{SO}_3 < 5\%$; $\text{PC} < 6\%$.
- II. activatorul alcalin - soluție preparată prin amestecarea în proporții cunoscute a soluției de silicat de sodiu (Na_2SO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH)

Parametrii tehnologici impuși pentru **Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment** și etapele procesului tehnologic sunt:

- Proprietățile materiilor prime de preparare ale activatorului alcalin

- soluția de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) este produs comercializat și cunoscută și sub numele de "apă de sticlă", cu un raport între concentrațiile molare procentuale $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ în intervalul 1,5 și 3,5 și se utilizează ca atare;

- soluția de hidroxid de sodiu (NaOH) se prepară prin dizolvarea în apă a fulgilor de hidroxid de sodiu (NaOH), astfel încât să se obțină concentrații molare de 8M, 10M sau 12M. Soluția de hidroxid de sodiu (NaOH) se utilizează după 24 h de la preparare și păstrare în recipiente închise.

➤ Raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizat pentru prepararea activatorului alcalin este cuprin în intervalul 0,5 - 2,5.

➤ Vârsta activatorului alcalin - activatorul alcalin se utilizează după 24 h de la preparare și păstrare în recipiente închise.

➤ Raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală este cuprin în intervalul 0,5 - 1,0.

➤ Tehnologia de preparare - amestecarea componentelor (cenușă de termocentrală și activator alcalin) se realizează la o temperatură de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Cenușa de termocentrală se introduce în recipientul de malaxare. Malaxarea se pornește cu viteză redusă, iar activatorului alcalin se adăugă treptat peste cenușa de termocentrală pe parcursul a 90s. După adăugarea completă a activatorului alcalin peste cenușa de termocentrală, se continuă malaxarea cu o viteză mică pentru 3 minute, observându-se în același timp lucrabilitatea amestecului.

➤ Turnarea în tipare - pasta obținută prin amestecarea (cenușă de termocentrală și activator alcalin) se toarnă în tipare de polipropilenă.

➤ Procedura de tratament termic - liantul geopolimer preparat se întărește prin păstrare la temperatura de 50°C - 80°C , timp de 4-48 h.

În figura 4 este prezentat schematic fluxul tehnologic pentru ***Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*** pentru obținerea liantului geopolimer.

Pasta de liant geopolimer obținută prin ***Procedeu de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*** (Figura 5) este un material omogen, cu o lucrabilitate satisfăcătoare.

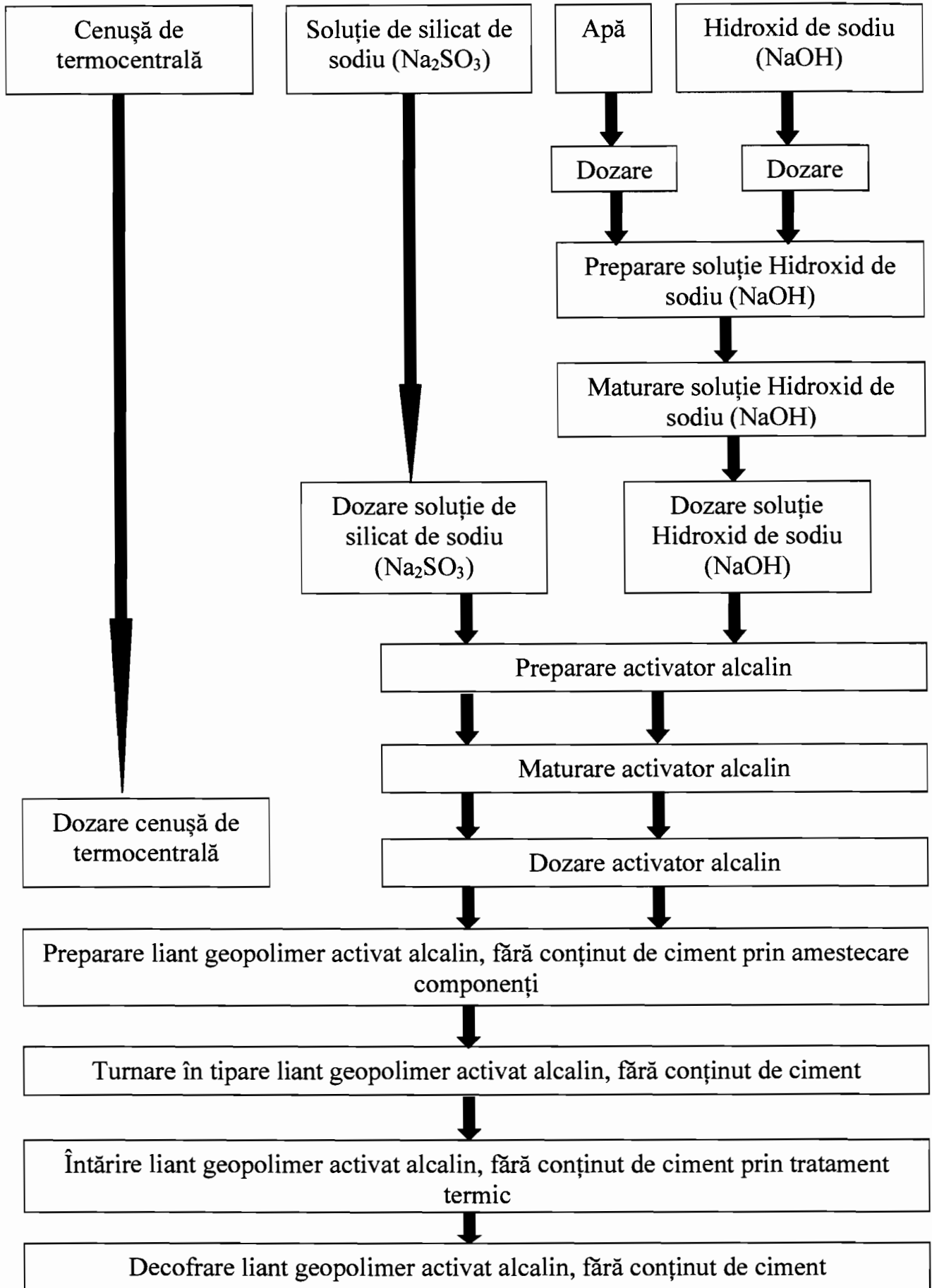


Figura 4. Fluxul tehnologic pentru *Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*



Fig. 5. Pasta de liant geopolimer la finalul etapei de malaxare

Liantul geopolimer întărit (Figurile 6 și 7) ca urmare a parcurgerii etapei de tratament termic a procedurii de realizare a liantului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, este un material omogen, de culoare gri-marou-închis, cu următoarele caracteristici fizico-mecanice (valori înregistrate la vârsta de 7 zile după preparare): densitate aparentă în stare uscată $1200-1400 \text{ kg/m}^3$, rezistența la întindere prin încovoiere $1,3-6,5 \text{ N/mm}^2$, respectiv rezistența la compresiune $5,1-35,0 \text{ N/mm}^2$. Aceste caracteristici fizico-mecanice variază în funcție de tipul și caracteristicile cenușii de termocentrală, concentrația molară a soluției de NaOH, raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizat pentru prepararea activatorului alcalin, raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală, temperatura și durata tratamentului termic.

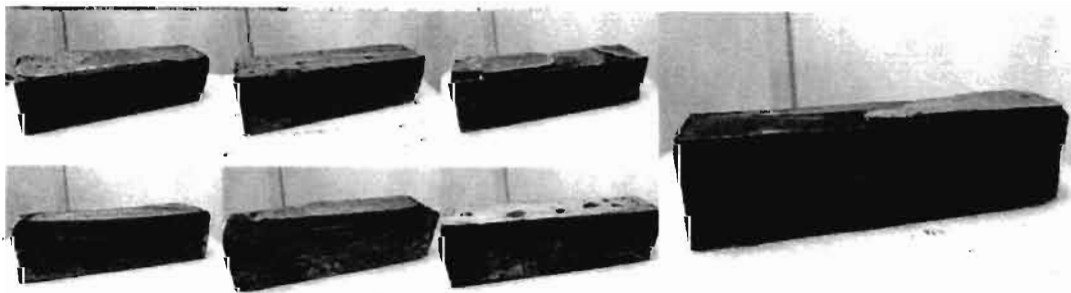


Fig. 6. Liantul geopolimer la finalul etapei de tratament termic



Fig. 7. Liantul geopolimer la finalul etapei de tratament termic - secțiune transversală

Bibliografie

1. Nagy G. L., Brevet de invenție nr. RO00121965 Compoziție de beton ecologic, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat august 2019).
2. Stănculescu M., Brevet de invenție nr. RO00123502 Beton macroporos polimeric, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat august 2019).
3. Voina N., Brevet de invenție nr. RO00106126 Procedeu de obținere a unor produse din betoane pe bază de cenușă de termocentrală, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat august 2019).
4. Iorgoiu C.-D., Velcea M., Brevet de invenție nr. RO00125903 Compoziție și procedeu de obținere a unui amestec ciment-polimer precum și procedeu de aplicare a compoziției la pavat drumuri și șosele, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat august 2019).
5. Abagiu T. A. et al., Brevet de invenție nr. RO00129872 Procedeu de obținere a betoanelor termoizolatoare pe bază de cenușă grea de termocentrală, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat august 2019).
6. Kakebeeke P., Izaak J., Keulen A., EP2852562 Geopolymer activator composition and geopolymer binder, paste and concrete prepared therewith (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
7. Werz J., Kesselheim B., Rudert D., Beimdick K., EP2951133 Geopolymer-binder system for fire concretes, dry fire concrete mix containing the binder system and also the use of the mix (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
8. Allouche E. N., Diaz-Loya E. I., US09290416 Method for geopolymer concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
9. Shudong C., Tianting D., Qihua L., J., Kai K., Jianfeng Y., Miao Chen L., Maolin H., CN106630903 High-durability geopolymer concrete foundation (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
10. Varma A., Qayyumi M., INWO2011135584 Geopolymer concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
11. Revathi V., Saravankumar R., IN1830/CHE/2015 Innovative bottom ash geopolymer concrete blocks (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
12. Haifeng L., Qin Z., Feng C., CN104529300 Geopolymer-base sea-base concrete protective coating (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
13. Alter S., Wright M., IN6203/DELNP/2011 Geopolymer compositions (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
14. Chalmers D. P., Kidd P. G., Sleep P. D., NZ707001 Geopolymer cement (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
15. Weijin J., Fazhi N., Zhanxing S., CN103172295 Compound activator and geopolymer cement concrete prepared from same (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
16. Aleem M. I. A., Uma R. N., IN7105/CHE/2015 Environmental friendly zero cement geopolymer concrete using flyash and manufactured sand (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
17. Feng R., Xing L., CN109437701 Corrosion-resistant geopolymer concrete and preparation method thereof (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
18. Shaojie J., Hansheng S., Xinwei L., CN106336158 Geopolymer concrete prefabricated part and production method thereof (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
19. Qiong L., Shuangli X., Dongsheng X., Cao Li C., CN106082927 Alkali-activated slag geopolymer concrete and preparing method thereof (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
20. Kazuo I., Koji H., Shunji T., Osamu I., JP2016005994 Geopolymer composition and mortar or concrete or secondary concrete product (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)

21. Gong W., Lutz W., Pegg I., RU0002599742 Geopolymer composite for ultra-high quality concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
22. Parvatam S. P., Manmohan S. J., WO2016030904 A process for geopolymer concrete making with curing at ambient temperature and without using sodium hydroxide (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
23. Gong W., Lutz W., Pegg I., RU0002517729 Geopolymer composite binders with given properties for cement and concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
24. Tirupathi V. M., IN201841008645 Geopolymer concrete composition and method of producing the same using marine water (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
25. Peiming L., Qin L., Lifeng S., Jianping Z., Chen C., CN101891498 Method for preparing fly ash-based geopolymer aerated concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
26. Willis N. J., IN201737001848 Geopolymers and geopolymer aggregates (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
27. Gong W., Lutz W., Pegg I., WO2014141051 High-strength geopolymer composite cellular concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
28. Gong W., Lutz W., Pegg I., WO2012083255 Geopolymer composite for ultra high performance concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
29. Dubey A., IN9721/DELNP/2014 Dimensionally stable geopolymer compositions and method (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
30. Davidovits J. (1979), *Synthesis of new high-temperature Geopolymers for reinforced plastics and composites*, SPE PACTE'79, Costa Mesa, California, Society of Plastics Engineers, SUA pp:151-154
31. Al Bakri Abdullah A.M.M., Kamarudin H., Binhussain M., Nizar K., Mastura W.I.W. (2011a), Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement – A Review, Asian Journal of Scientific Research.
32. Al Bakri Abdullah A.M.M., Hussin K., Bnuhussain M., Ismail K.N., Ahmad M.I. (2011b), Chemical Reactions in the Geopolymerisation Process Using Fly Ash-Based Geopolymer: A review, Australian Journal of Basic and Applied Sciences.
33. Panagiotopoulou C., Kontori E., Perraki T., Kakali G. (2007), Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, Journal of Materials Science 42(9):2967-2973.
34. Davidovits J. (1988), Geopolymers of the first generation: SILIFACE-Process, Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralogy, Compiègne, France pp:49-67.
35. Duxon P., Provis J.L., Lukey G.C., van Demeter J.S.J. (2007), The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete', Cement Concr. Res 37:1590-1597.
36. Pacheco-Torgal F., Castro-Gomez J., Jalali S. (2008), Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background terminology, reaction mechanisms and hydration products, J. Constr. Build. Mater. 22:1305-1314.
37. Lloyd N.A., Rangan B.V. (2010), Geopolymer concrete with fly ash, Second International Conference on Sustainable Materials and Technologies, Italia.
38. Herbert G., d'Espinose de Lacaillerie J.B, Roussel N. (2011), An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, J.Cleaner Prod. 19(11): 1229-1238.
39. Mehdi B. (2009), Geopolymer thechnology, from fundamentals to advanced applications: a review, Materials Technology 24(2):79-87.
40. Van Jaarveld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Lukey G.C. (2002), The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash and Kaolinite-based Geopolymers, Chemical Engineering Journal 89(1-3):63-73.

41. Mishra A., Choudhary D., Jain N., Kumar M., Sharda N., Dutta D. (2008), Effect of concentration of alkaline liquid and curing time on strength and water absorption of geopolymer concrete, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 3(1):14-18.
42. CEPROCIM, (2009), C439 - Utilizarea cenușii zburătoare (adaos de tip II) în betoane, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor de durabilitate conform cu standardele și/sau reglementările corespunzătoare, armonizate cu directiva europeană produse pentru construcții, Ministerul Dezvoltării Regionale și Turismului, București, România

Revendicare 1

Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, utilizând ca materii prime cenușa de termocentrală Clasa F, conform ASTM C618/2019, cu finețea caracterizată ca rest pe sita de 0,045 mm, maxim 40% disponibilă în România și un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), destinat realizării elementelor de construcție civile și industriale și finisaj interioare și exterioare ale acestora. Raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizat pentru prepararea activatorului alcalin este cuprin în intervalul 0,5 - 2,5, iar raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală este cuprin în intervalul 0,5 - 1,0.

Revendicare 2

Liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, produs prin **Procedeu de realizare și liant geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment**, cu următoarele caracteristici fizico-mecanice (valori înregistrate la vârsta de 7 zile după preparare): densitate aparentă în stare uscată 1200-1400 kg/m^3 , rezistența la întindere prin încovoiere 1,3-6,5 N/mm^2 , respectiv rezistența la compresiune 5,1-35,0 N/mm^2 .