



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00463**

(22) Data de depozit: **29/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. **1/2024**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **NICOARĂ ADRIAN- IONUȚ,
DRUMUL MĂNĂSTIREA VĂRATEC
NR.7-11, CORPC1, ET.74, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂDĂNOIU ALINA IOANA,
STR.LT.AV.ION MĂRĂȘESCU NR.15,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEUL DE OBTINERE A UNOR MATERIALE PE BAZĂ
DE STICLĂ ACTIVATĂ ALCALIN CU PROPRIETĂȚI
INTUMESCENTE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale pe bază de deșeuri de sticlă activată alcalin cu proprietăți intumescente, materialele având aplicabilitate în domeniul construcțiilor ca liant sau blocuri/panouri utilizate pentru protecția pasivă a clădirilor în caz de incendiu. Procedeu de obținere conform invenției constă în mărunțirea deșeurilor de sticlă până la obținerea unei pulberi de sticlă cu suprafața specifică Blaine cuprinsă între 2000...3000 cm²/g, pulberea obținută se amestecă cu filer de CaCO₃ cu dimensiuni de particulă < 50 μm, iar după omogenizare timp de 10 min. la 100 rpm se adaugă amestecul de soluții de NaOH și Ca(OH)₂ preparat în prealabil, cu raportul

masic între soluția de activator și pulberea de sticlă cuprins între 0,15...0,21 în funcție de gradul de substituție al sticlei cu pulberea de CaCO₃, amestecarea de omogenizare având loc sub agitare continuă la viteza de 500 rpm timp de 10 min., după care pasta obținută se toarnă în forme și se supune unui tratament termic de maturare la temperatura de 60°C timp de 48 ore, apoi se decofreză și se depozitează în aer, materialul astfel obținut dobândind o rezistență mecanică la 28 zile cuprinsă între 22,99...27,50 MPa.

Revendicări: 4
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 00463
Data depozit 29-07-2022

RO 137912 A2

7

Titlul invenției : Procedeeul de obținere a unor materiale pe bază de sticlă activată alcalin cu proprietăți intumescente

Obiectul invenției Procedeeul de obținere a unor materiale activate alcalin cu proprietăți intumescente constă în amestecarea unui component solid, reprezentat de o pulbere de sticlă și CaCO_3 , cu un component lichid reprezentat de o soluție de activator alcalin compusă din NaOH și Ca(OH)_2 .

Domeniile industriale/economice - invenția se poate aplica în domeniul construcțiilor, ca material intumescent (liant sau blocuri/panouri), ce poate fi folosit pentru protecția pasivă a clădirilor, în caz de incendiu.

Sticla menajeră constituie unul dintre deșeurile produse în cantități mari, constituind astfel o problemă pentru mediul înconjurător. Spre deosebire de alte tipuri de deșeuri, inclusiv hârtie sau componente organice, ambalajele de sticlă vor rămâne stabile după eliminarea lor în depozitele de deșeuri. Deși acest material poate fi folosit de mai multe ori fără modificări semnificative ale proprietăților sale chimice și fizice, reciclarea sticlei, cu excepția celei transparente, rămâne neglijabilă. Din materialele intumescente pe bază de pulberi de sticlă se pot realiza cu ușurință panouri care ar putea opri, cel puțin pentru o vreme, răspândirea focului și a fumului în clădiri în cazul unui incendiu; de asemenea, se pot obține acoperiri ale unor elemente ale structurilor metalice care nu trebuie să se supraîncălzească. Printre potențialele aplicații ale acestor categorii de materiale intumescente se pot enumera: căptușirea canalelor de ventilație și a puțurilor de serviciu în clădiri înalte etc.

De asemenea, acoperirea cu un strat din materialul obținut din sticlă și activator alcalin reprezentat de un amestec de NaOH și Ca(OH)_2 a unor materiale termoizolante (exemplu: polistirenul expandat) poate prelungi durata de rezistență a acestora la foc.

Valorificarea deșeurilor de sticlă nesortată, ca materie primă principală, în producerea de materiale liante activate alcalin, conduce la reducerea impactului negativ asupra mediului înconjurător, prin gestionarea durabilă a altor resurselor și valorificarea unor deșeuri.

Stadiul actual al tehnicii pornește de la faptul că procesul de activare alcalină (geopolimerizare) are nevoie de materii prime care conțin siliciu și aluminiu; majoritatea studiilor realizate până în prezent în acest domeniu, s-au bazat pe utilizarea unor materii prime naturale cum este metacaolinul [B. Majidi, *Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review*, Mater. Technol. 24 (2009) 79–87] sau a unor deșeuri industriale precum: cenușa de termocentrală [A. Hajimohammadi, Van Deventer J.S.J., *Characterisation of one-part geopolymer binders made from fly ash*, Waste Biom. Valor. 8 (2017) 225–233.], zgură [K. Wang, L. Du, X. Lv, Y. He, X. Cui, *Preparation of drying powder inorganic polymer cement based on alkali-activated slag technology*, Powder Technol. 312 (2017) 204–209].

Este cunoscut din articolul "Waste Glass Powder-Based Alkali-Activated Mortar", Int. J. Res. Eng. Technol. 03 (2014) 32–36 că utilizarea sticlei în obținerea de materiale activate alcalin poate fi utilă întrucât aceasta are un conținut ridicat de SiO_2 și Na_2O ; sticla conține aproape 13% Na_2O ceea ce ar putea permite reducerea concentrației de soluție de NaOH utilizată ca activator.

În încercarea de a diversifica sursele de silice s-a studiat posibilitatea introducerii unor deșeuri de sticlă, provenite din diverse deșeuri cum sunt cioburile de sticlă de ambalaj [A.I. Badanoiu, T.H. Abood Al-Saadi, G. Voicu, *Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud*, Int. J. Miner.

Ady

Process. 135 (2015) 1–10.] sau sticla din tuburile de neon fluorescente sau tuburi cinescop [R.M. Novais, G. Ascensão, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, **Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers, Waste Manag. 52 (2016) 245–255.**; Bădănoiu, A.; Iordache, E.; Ionescu, R.; Voicu, G.; Matei, E. **Effect of composition and curing regime on some properties of geopolymers based on cathode ray tubes glass waste and fly ash, Romanian Journal of Materials, 45 (2015) 3–13.]**

În documentul **RO134321 (A2)** se prezintă posibilitate de obținere a unor geopolimeri constituiți 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, materialul rezultat având o rezistență la compresiune de 9...12 N/mm după 7 zile de întărire.

S-au obținut astfel geopolimeri cu proprietăți mecanice bune dar care prezintă o sensibilitate ridicată la atacul hidrolitic. Acest impediment este datorat stabilității reduse a silicaților de sodiu gelici care se formează prin interacția pulberii de sticlă cu activatorul alcalin. Evitarea depolimerizării gelului duce la obținerea unor proprietăți mecanice bune și se poate face prin efectuarea unui tratament de maturare sau prin alegerea corespunzătoare a compoziției și a concentrației activatorului alcalin.

În ceea ce privește comportarea materialelor activate alcalin pe bază de deșeuri de sticlă la creșterea temperaturii, s-a observat creșterea volumului și a porozității atunci când s-au expus la o temperatură cuprinsă între 600°C și 800°C. Astfel, s-a obținut un material cu o densitate aparentă mai mică de 866 kg/m³ dar cu o rezistență de peste 2 MPa [A.I. Badanoiu, T.H.A. Al Saadi, S. Stoleriu, G. Voicu, **Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud, Constr. Build. Mater. 84 (2015) 284–293.]**

Scopul prezentei invenții îl reprezintă obținere unor materiale activate alcalin cu proprietăți intumescente și constă în amestecarea unui componente solid, reprezentat de o pulbere de sticlă amestecată cu CaCO₃, cu un component lichid reprezentat de o soluție de activator alcalin format dintr-un amestec de NaOH și Ca(OH)₂.

Noutatea invenției constă în valorificarea deșeurilor de sticlă nesortată, pentru obținerea unor materiale cu rezistențe mecanice bune și comportare intumescentă, utile pentru protecția pasivă la foc. Un alt element de noutate este dat de utilizarea hidroxidului de calciu în proporție de 30% din cantitatea de activator alcalin precum și a filerului de CaCO₃ în proporție de până la 30%.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea cu ușurință a unui material liant, intumescent, prin amestecarea sticlei măcinate fin și filerului, cu un component lichid.

Descrierea invenției: Procedeu de obținere a unor materiale activate alcalin cu proprietăți intumescente, ce constă în amestecarea unui component solid, reprezentat de o pulbere de sticlă cu adaos de CaCO₃ în proporție de până la 30%, cu un component lichid - soluție de activator alcalin reprezentat de un amestec de NaOH și Ca(OH)₂ în proporție de 70-30%.

Conform acestui procedeu de obținere, cioburile de sticlă silico-calco-sodică se macină până la o suprafață specifică Blaine cuprinsă între 2000-3000 cm²/g. Pulberea obținută se amestecă cu filer de CaCO₃ (pulbere cu dimensiuni de particulă mai mici de 50μm) și după omogenizare timp de 10 min la 100 RPM se adaugă amestecul de soluții de NaOH și Ca(OH)₂ preparat în prealabil (raportul masic între soluția de activator și pulberea de sticlă este cuprins între 0,15 și 0,21 în funcție de gradul de substituție al sticlei cu pulbere

de CaCO_3) sub agitare continuă la viteza de 500 RPM timp de 10 min. După omogenizare pastele se toarnă în forme și se supun unui tratament de maturare la temperatura de 60°C timp de 48 de ore, apoi se decofrează și se păstrează în aer.

Materialul astfel obținut este caracterizat de o rezistență mecanică la 28 zile cuprinsă între 22,99-27,50 MPa.

Prin realizarea unui astfel de material liant cu activare alcalină se va realiza:

- reducerea poluării și a emisiilor de gaze cu efect de seră produse la obținerea altor materiale liante similare;
- valorificarea deșeurilor de sticlă ce nu se pot utiliza în alte sectoare industriale (spre exemplu - reutilizarea ca materie primă auxiliară în producerea de sticlă).

Avantajele invenției privind realizarea:

- valorificarea superioară a deșeurilor de sticlă nereciclabile în alte industrii, ca materie primă principală pentru producerea unor materiale intumescente
- gestionarea durabilă a resurselor naturale
- obținerea unor caracteristici comparabile cu cele ale altor materiale liante anorganice, care pot fi utilizate pentru protecția pasivă la incendiu

Caracteristicile chimice ale amestecului de sticlă utilizat sunt: **69,02% SiO_2 , 12,61% Na_2O , 11,55% CaO , 2,35% MgO , 2,33% Al_2O_3 , 0,38% K_2O , 0,29% Fe_2O_3 , 0,28% SO_3 și PC% nedeterminată.**

Exemple de aplicare a invenției: Se prezintă în continuare două exemple de aplicare a invenției care se referă la obținerea a 2 materiale diferite cu deșeu de sticlă și adaos de CaCO_3 , exemplul 1 cu deșeu de sticlă măcinată până la suprafață specifică Blaine de $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ și adaos de 5% CaCO_3 , iar exemplul 2 deșeu de sticlă măcinat până la suprafață specifică Blaine de $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ și adaos de 30% CaCO_3 .

Exemplul 1

Materialul obținut prin procedeul descris din deșeu de sticlă măcinată până la suprafață specifică Blaine de $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ cu adaos de 5% CaCO_3 , activat cu amestec de soluții de NaOH și Ca(OH)_2 are următoarea compoziție masică de: **114g pulbere de sticlă, 6g CaCO_3 , 4,5g Ca(OH)_2 , 13,5g NaOH , 72 grame de apă.**

După decofrare și păstrare în aer timp de 28 zile, rezistența mecanică la compresiune a materialului este de 27,50 MPa (conform figura 1).

Când este supus unui tratament termic la temperatura maximă de 900°C , palier de o ora, se constată o creștere a volumului probei la contactul cu temperatura așa cum este prezentat în figura 2. În cazul tratamentului la 800°C și 1000°C , proba se contractă.

Exemplul 2

Materialul obținut prin procedeul descris, din deșeu de sticlă măcinată până la suprafață specifică Blaine de $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ cu adaos de 30% CaCO_3 și activat cu un amestec de soluții de NaOH și Ca(OH)_2 are următoarea compoziție masică de: **84g pulbere de sticlă, 36g CaCO_3 , 4,5g Ca(OH)_2 , 13,5g NaOH , 72 grame de apă.**

După decofrare și păstrare în aer timp de 28 zile, rezistența mecanică la compresiune a materialului este de 22,99 MPa (conform figura 3).

În cazul acestei compoziții, tratamentul termic la 800°C , 900°C și 1000°C timp de o ora, determină o creștere a volumului probelor, așa cum este prezentat în figura 4.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor materiale activate alcalin cu proprietăți intumescente ce constă în amestecarea unor componente solid, reprezentat de o pulbere de sticlă și filer de CaCO_3 , în procente cuprinse între 5...30% din masa de sticlă, cu un component lichid reprezentat de o soluție de activator alcalin - un amestec de soluții de NaOH și Ca(OH)_2 .

2. Procedeu de obținere a materialelor conform revendicării 1, caracterizat prin compoziția **84...114g pulbere de sticlă, 36...6g CaCO_3 , 4,5g Ca(OH)_2 , 13,5g NaOH , 72 grame de apă**, raportul lichid:pulbere de sticlă **0,15...0,21** și compoziția soluție de activator alcalin reprezentat de un amestec de NaOH și Ca(OH)_2 în proporție de 70-30%.

3. Procedeu de obținere a materialelor conform revendicării 1, caracterizat prin utilizarea în proporții de **5...30% CaCO_3** cu dimensiunea de **maxim 50 μm** .

4. Procedeu de obținere a materialelor conform revendicării 1, caracterizat prin utilizarea deșeurilor de sticlă sub formă de pulbere cu suprafața specifică Blaine cuprinsă între **2000- 3000 cm^2/g**

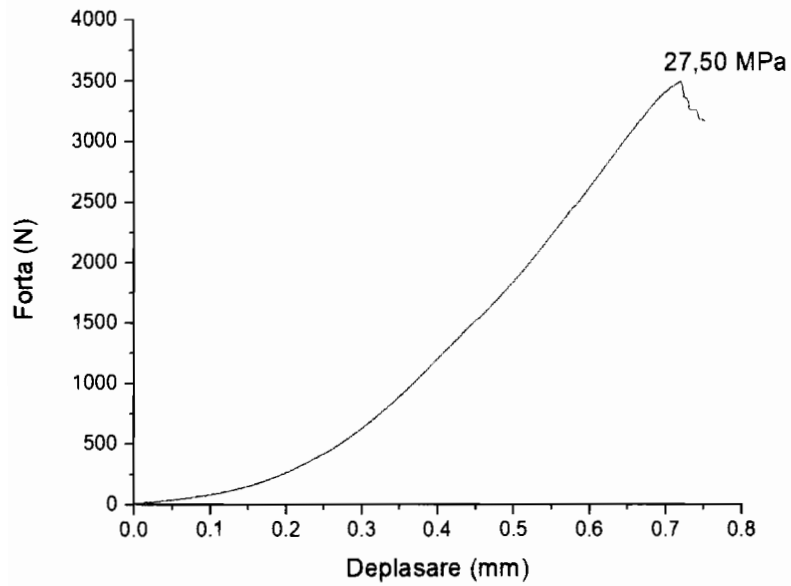


Figura 1.

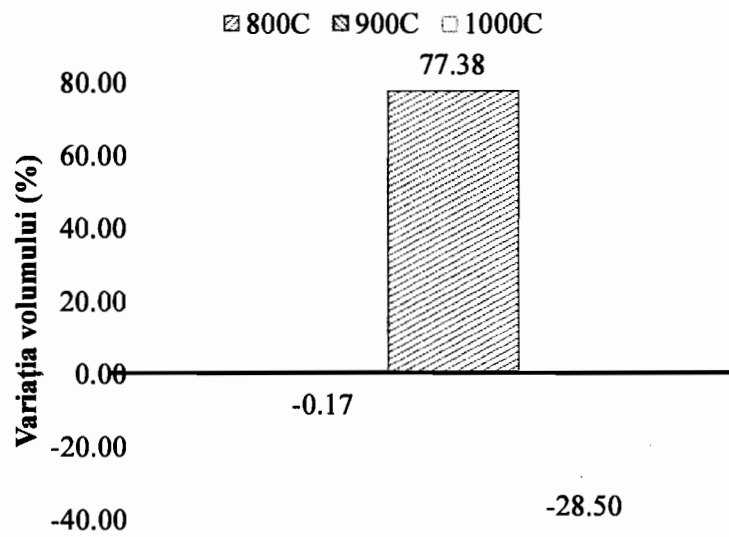


Figura 2.

Ally

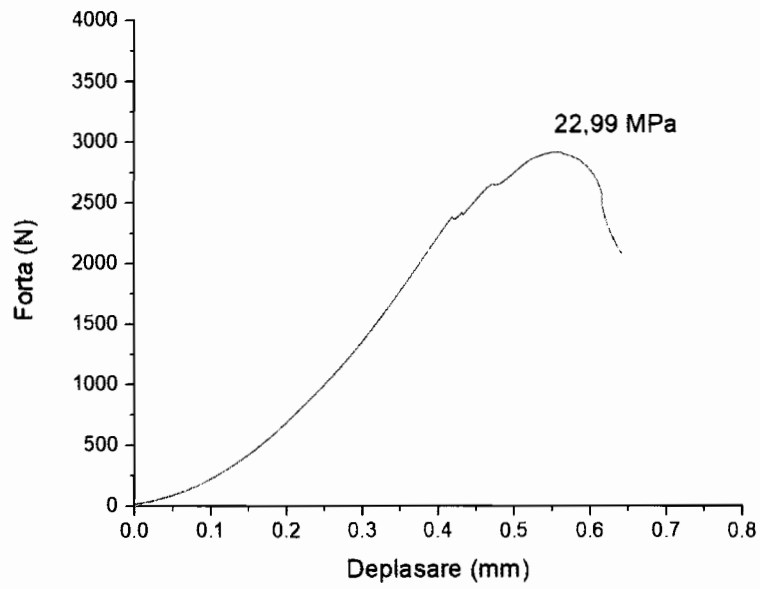


Figura 3.

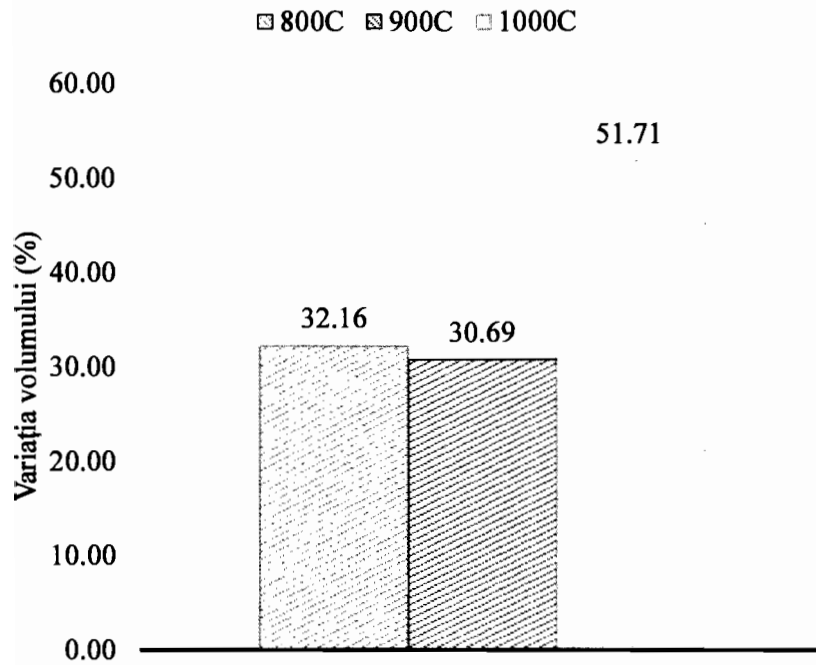


Figura 4.

Arly