



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00481**

(22) Data de depozit: **09.08.2022**

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. **2/2024**

(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 ABĂTOR, BL.C2, SC.1, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **IONESCU BRĂDUȚ- ALEXANDRU,
STR.VÂNĂTORILOR, NR.14, BRAD, HD,
RO;**
• **VASILE VASILICA, B-DUL UNIRII, NR.68,
BL.K2, SC.1, ET.2, AP.8, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **HEGYI ANDREEA-CRISTINA,
STR.BUCIUM NR.5, BL.D3, SC.3, ET.3,
AP.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(20) din HG nr. 547/2008*

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE ȘI ELEMENTE DE PLACARE
DIN MICROBETON GEOPOLIMERACTIVAT ALCALIN, FĂRĂ
CONȚINUT DE CIMENT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin fără conținut de ciment și la elemente de placare realizate din acesta care pot fi utilizate la placarea pereților exteriori sau interiori sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora. Procedeul conform invenției are următoarele etape: se realizează un amestec uscat din maxim 40% procente masice cenușă de termocentrală Clasa F cu finețea ca rest pe sită de 0,045 mm și agregate naturale de râu cu granulația maximă de 4 mm armate dispers cu fibre metalice, un activator alcalin compus din soluție de Na_2SiO_3 și soluție de NaOH, de diferite concentrații molare, cu raportul masic dintre acestea cuprins între 0,5...2,5, astfel încât conținutul de fibre metalice în masa de compozit să fie cuprins între 5...15 Kg/m^3 liant, se dozează gravimetric amestecul uscat și activatorul alcalin astfel încât raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală să fie cuprins între 0,5...1.0, se prepară microbetonul geopolimer prin

malaxare timp de 5...10 min. prin malaxarea amestecului uscat cu activatorul alcalin, compozitul rezultat se toarnă în tipare specifice, se vibrează 3...5 min., după care se tratează termic la o temperatură cuprinsă între 50...80°C timp de 4...48 ore, urmat de decofrare, debavurare și depozitare. Elementele de placare conform invenției au formă și dimensiuni variabile cu dimensiunea maximă al laturii de 500±5 mm și grosime minimă egală cu 3 x dimensiunea celei mai mari granule de agregate naturale, și următoarele caracteristici fizico - mecanice înregistrate la 7 zile după turnare: densitate amprentă în stare uscată cuprinsă între 1500...2000 kg/m^3 , absorbție de apă maxim 8%, rezistență la îngheț/desgheț, rezistență la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.

Revendicări inițiale: 3
Revendicări amendate: 3



Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment

17

Invenția se referă la un *Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*, utilizând ca materii prime cenușa de termocentrală disponibilă în România, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH) și agregate naturale de râu sort cu dimensiunea maximă de 4 mm, destinat realizării elementelor de placare a pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

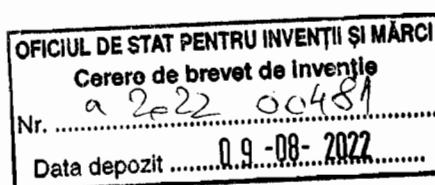
În urma *Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment* se obțin elemente finite, de forma unor plăci, armate dispers, destinate utilizării la realizarea de finisaje sub formă de acoperiri prin placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

Elementele de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment sunt elemente prefabricate, gata pentru pus în operă, a căror structură este formată dintr-o matrice de liant geopolimer în care sunt înglobate agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm și armare dispersă cu fibre metalice. În funcție de tiparul de turnare utilizat, elementele de placare pot fi cu fața expusă (exterioară) plană sau având diferite profilaturi / modele.

Principala particularitate a *Procedeuului de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment* este utilizarea materiilor prime locale, a cenușii de termocentrală activată alcalin și agregatelor naturale de proveniență românească.

În principiu, materiile prime utilizate pentru producerea microbetonului geopolimeric sunt cenușa de termocentrală, activatorul alcalin, agregatele naturale de râu și fibrele metalice pentru armare dispersă. 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 .

Așa cum arăta Davidovits încă din 1979, matricea liantului geopolimeric 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).



Handwritten signature

Aportul de oxizi necesar producerii liantului geopolimer al fiecărui material în parte este prezentat în figura 1. Agregatele naturale de râu formează un schelet "îmbrăcat" în matricea de liant geopolimeric.

Formula empirică pentru întregul proces de geopolimerizare a liantului 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.

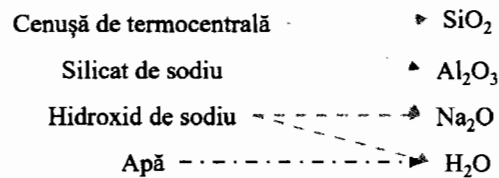
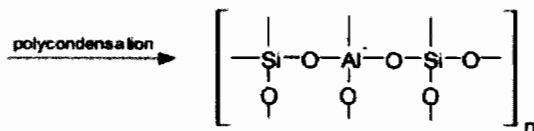
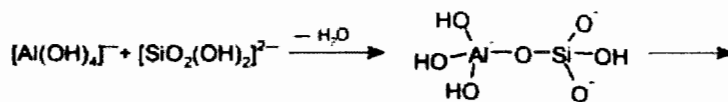


Fig. 1. Originea elementelor molare care compun pasta geopolimeră activată alcalin

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 prezent, aceste materiale sunt în curs de dezvoltare, cercetările fiind încurajate preponderent de nevoia de a reduce emisiile de CO₂ la nivel global. Având excelente proprietăți mecanice și rezistențe în medii agresive, aceste materiale reprezintă o oportunitate atât pentru

15

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, cercetări 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. Parametrii care influențează caracteristicile finale ale liantului geopolimer sunt:

- Caracteristicile fizico-chimice ale cenușii de termocentrală
- Proprietățile activatorului alcalin
- Raportul dintre Soluția Na₂SiO₃ și Soluția NaOH
- Raportul dintre activatorul alcalin și materialul sursă
- Raportul dintre materiile prime solide și apa
- Parametrii tratamentului termic

Cantitatea mare de cenușă de termocentrală rezultată în urma arderilor cărbunilor pentru producerea de energie electrică, pe teritoriul României, poate crea noi oportunități de realizare a acestui tip de materiale inovative, cu durabilitate satisfăcătoare și cu impact negativ asupra mediului, redus. 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 2).



Fig. 2. Repartiția geografică a centralelor din România (CEPROCIM, 2009)

Handwritten signature or initials.

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 microbetonul 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 se diferențiază net de microbetonul geopolimer care face obiectul prezentei solicitări deoarece se utilizează ca materii prime cenușă de termocentrală dar și ciment, negru de fum și oxid de zinc, iar domeniul de utilizare este total diferit.

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. Conținutul de activator chimic calcic și de deșeurii din fibră de sticlă, precum și întărirea realizată la 15 °C - 30°C și umiditate de 70 - 100% sau prin efect de seră diferențiază acest procedeu de cel de realizare a microbetonului 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, realizat însă cu compuși pe bază de magneziu.

14

Wahl

13

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 beton geopolimer în a cărui compoziție se regăsește cenușă de termocentrală și zgură dar destinat execuției de fundații cu durabilitate ridicată.

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 dar pe bază de cenușă de vatră (cenușă grea) activată alcalin, 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 nisip cu curbă granulometrică controlată, fără armare dispersă.

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.

Abil

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

12

M. Z. C.

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.

În brevetul de invenție cu numărul CN106854045, publicat și sub numerele CN106854072, CN106854059 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a unui material geopolimeric care, însă, utilizează zgură și agregate reciclate.

În brevetul de invenție cu numărul US20180015515, publicat și sub numerele SG11201607307Q, MYPI 2017702815, CA2976409, CN107249765, KR1020170116086, PH1/2017/501408, ID2018/01002, WO2016/128994, se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a elementelor de pavaj utilizând deșeuri municipale. Principala diferență față de prezenta solicitare este realizarea unui geopolymer utilizând nu cenușa de termocentrală ci, cenușa rezultată din arderea deșeurilor municipale solide.

În brevetul de invenție cu numărul IN201841049049 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a elementelor de pavaj din material geopolimeric dar, acestea se raportează la condițiile de testare și admisibilitate conf. IS 15658:2006, mai permisiv din punct de vedere al limitelor de acceptabilitate și care prevede testarea la 28 de zile de la turnare, iar în compoziția geopolimerului se utilizează zgură de furnal.

În brevetul de invenție cu numărul US20100058957 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a unui material geopolimeric, care se poate folosi la fabricarea elementelor de pavaj, dar în compoziția acesteia utilizându-se agregate reciclate iar activatorul alcalin și putând conține hidroxizi, carbonați, aluminați, silicați ai metalelor alcalino-pământoase sau combinații ai acestora.

Cu toate că în documentele prezentate mai sus există elemente comune cu ***Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton 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 microbeton 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, respectiv a produsului finit – elementul de placare din microbeton geopolimer,

și diferențiază evident procedeul de realizare a microbetonului 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 elemente de placare din 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 potrivite pentru realizarea elementelor prefabricate pentru placare cu caracteristici fizico-mecanice satisfăcătoare domeniului de utilizare preconizat.

Problema pe care o rezolvă acest *Procedeu de realizare elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*, prin concepți sa, este oferirea unei posibilități de realizare a unui material 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.

Dificultatea realizării microbetonului geopolimer constă în aceea că caracteristicile fizico-chimice ale cenușii de termocentrală variază în funcție de parametri 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. De asemenea, raportul liant - agregate naturale și distribuția granulometrică a agregatelor influențează definitiv distribuția agregatelor în matricea geopolimerică și caracteristicile fizico-mecanice, de rezistență și durabilitate a elementelor de placare. Utilizarea fibrelor metalice ca material de armare dispersă în matricea compozită de liant geopolimer aduce, pe de o parte avantaje din punct de vedere a performanțelor fizico-mecanice și de durabilitate, dar pe de altă parte, introduce o problema de dozare, mai ales a activatorului alcalin. Ponderea activatorului alcalin în întregul amestec precum și disponibilitatea sa pentru principalul scop, acela de contribuție în reacțiile de

10

geopolimerizare, poate fi influența lucrabilitatea și omogenitatea amestecului, acești doi indicatori fiind totodată influențați de ponderea de fibre metalice și potențialul lor de dispersie omogenă în timpul malaxării.

Avantajele utilizării *Procedului de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment* sunt posibilitatea reintroducerii în circuitul economic a unui subprodus/deșeu haldat, poluant - cenușa de termocentrală și posibilitatea de realizare a unor elemente prefabricate mici (elemente de placare) care pot fi utilizate după 7 zile de la turnare, reducând astfel durata de depozitare în vederea maturării, durată care în cazul prefabricatelor similare din beton este de 28 de zile de la turnare. Mai mult, elementele prefabricate pentru placare realizate din microbetonul geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, maturate mai repede decât cele din beton, prezintă la maturitate caracteristici de rezistență mecanică comparabile cu cele din beton și o densitate a materialului mai mică, ceea ce reduce inclusiv efortul de depozitare, transport, manipulare și punere în operă. Aceste elemente prefabricate prezintă o suprafață netedă, lisă, fără fisuri, cu bune caracteristici estetice, cu absorbție redusă de apă, rezistență la agenți abrazivi sau tratamente de curățare. Pe de altă parte, ***Procedul de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*** contribuie 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 elemente de placare din microbeton 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_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH).
- III. agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm.
- IV. fibre metalice lise.

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

- Proprietățile materiilor prime de preparare ale activatorului alcalin

8

- soluția de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) - produs comercializat și cunoscut 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, 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.

➤ Prepararea activatorului alcalin – se realizează prin combinarea soluțiilor de Na_2SiO_3 și NaOH . Raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizate pentru prepararea activatorului alcalin, este cuprins 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 cuprins în intervalul 0,5 - 1,0.

➤ Raportul procentual masic dintre agregatele naturale de râu și liantul geopolimeric este 50% - 50%, 60% - 40%, 65% - 35% sau 70% - 30%.

➤ Tehnologia de preparare - amestecarea componentelor se realizează la o temperatură de $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$, în următoarele etape:

- realizarea amestecului uscat prin adăugarea în amestecul de agregate a cantității prestabilite de cenușă de termocentrală și omogenizarea materiei uscate (agregat + cenușă) prin malaxare la viteză redusă pentru încă 60 de secunde.

- introducerea fibrelor metalice, în raport masic de 5-15 kg/m^3 de liant în amestecul uscat și omogenizarea amestecului prin malaxare la viteză redusă pentru încă 60 de secunde.

- adăugarea activatorului alcalin cu o viteză astfel încât întreaga cantitate de soluție să fie introdusă în cuva de malaxare pe durata a 90 de secunde.

- malaxarea la viteză redusă a amestecului proaspăt de microbeton geopolimer timp de 5 - 10 minute, în funcție de lucrabilitatea amestecului.

➤ Turnarea în tipare - microbetonul geopolimer proaspăt se toarnă în tipare de polipropilenă, cu forme și geometrie uzuale pentru elementele de placare. Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) va fi de maxim 500 ± 5 mm. Indiferent de dimensiunile și forma tiparelor selectate, se vor asigura condițiile necesare pentru a se obține o grosime a produsului finit de min. 3 x dimensiunea maximă a granulei de agregat.

Wend

➤ Vibrarea - după turnarea în tipare, acestea se vibrează timp de 5 minute pentru omogenizare și eliminarea eventualelor bule de aer incluse în masa de microbeton geopolimer în procesul de preparare sau turnare.

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

➤ După parcurgerea etapei de tratament termic, produsele se lasă pentru răcire la temperatura ambientală, se decofrează și, dacă este nevoie, se efectuează operațiuni finale de finisare (debavurare). După întărirea sub tratament termic, produsul finit se decofrează cu ușurință deoarece microbetonul geopolimeric nu are aderență mare la polipropilena din care sunt realizate matrițele.

➤ Pentru atingerea maturității prin definitivarea reacțiilor de polimerizare, elementele decofrate se depozitează pe paleți, în condiții de temperatură 20±3°C și 60±5% umiditate relativă a aerului, ferite de acțiunea directă a razelor solare, ploii, gerului sau altor condiții extreme de mediu, până la atingerea vârstei de 7 zile de la turnare, după care pot fi utilizate la realizarea lucrărilor de finisare prin placare a pereților construcțiilor. La atingerea acestei vârste produsele îndeplinesc cerințele necesare punerii în operă facile și de durabilitate.

În figura 3 este prezentat schematic fluxul tehnologic pentru ***Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment.***

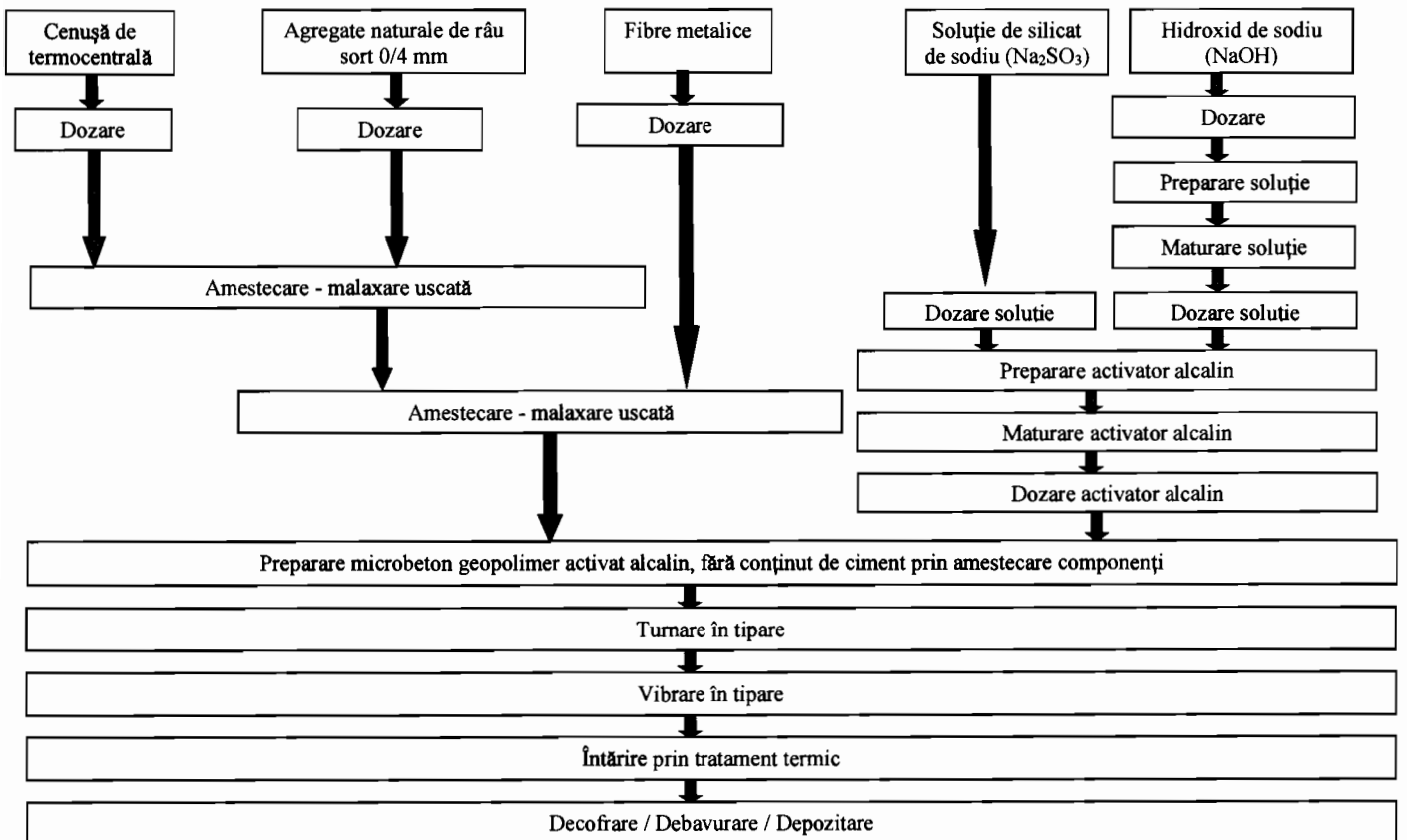


Figura 3. Fluxul tehnologic pentru *Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment*

5

Punerea în operă a elementelor de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment se realizează fără dificultăți particulare, de către personal calificat pentru astfel de lucrări, în mod similar cu punerea în operă a elementelor de placare clasice din beton, utilizându-se adezivi specifici pentru lucrări de placare, disponibili pe piața materialelor de construcții.

Elementele de placare rezultate ca urmare a parcurgerii procesului tehnologic prezentat în diagrama din figura 3 sunt produse prefabricate care, la vârsta de 7 zile de la turnare, prezintă următoarele caracteristici fizico-mecanice și de aspect:

- Aspect - culoare gri-maro închis, aspect neted, fără porozitate deschisă la suprafață.
- Forma - variabilă, în funcție de forma matriței.
- Dimensiuni - variabilă, în funcție de forma matriței. Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) maxim 500 ± 5 mm, grosimea minimă de 3 x dimensiunea celei mai mari granule de agregate naturale, în funcție de profilatura tiparului (matriței).
- Densitate aparentă - 1500 - 2000 kg/m^3 .
- Absorbție de apă - maxim 8%.
- Rezistența la încovoiere – minim 5 N/mm^2 .
- Rezistența la îngheț-dezghet, la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.

Aceste caracteristici fizico-mecanice pot varia 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, valorile prezentate mai sus fiind nivelul minim de performanță atins.

În figura 4 sunt prezentate, exemplificativ, fără a fi considerate semnificativ din punct de vedere al formei și dimensiunilor, pavelele din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment.

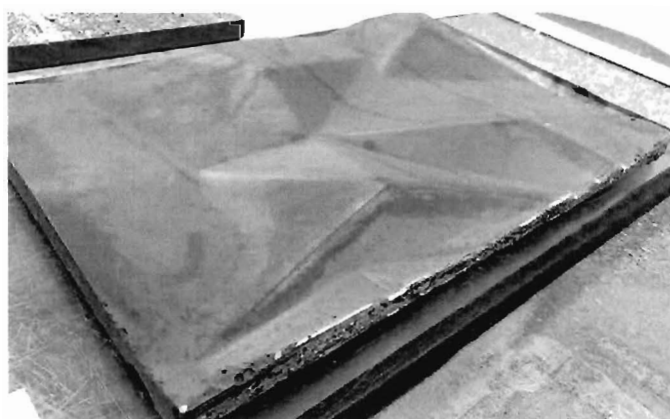


Fig. 4. Element de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment

Walt

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. Kakebeke 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)
6. Werz J., Kesselheim B., Rudert D., Beimdiek 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)
7. Allouche E. N., Diaz-Loya E. I., US09290416 Method for geopolymer concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
8. Shudong C., Tianting D., Qihua L., J., Kai K., Jianfeng Y., Miaochen L., Maolin H., CN106630903 High-durability geopolymer concrete foundation (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
9. Revathi V., Saravankumar R., IN1830/CHE/2015 Innovative bottom ash geopolymer concrete blocks (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
10. 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)
11. Alter S., Wright M., IN6203/DELNP/2011 Geopolymer compositions (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
12. Chalmers D. P., Kidd P. G., Sleep P. D., NZ707001 Geopolymer cement (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
13. 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)
14. 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)
15. Feng R., Xing L., CN109437701 Corrosion-resistant geopolymer concrete and preparation method thereof (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
16. 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)
17. 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)
18. 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)
19. 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)
20. 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)
21. 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)
22. 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)
23. 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)
24. Willis N. J., IN201737001848 Geopolymers and geopolymer aggregates (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
25. Gong W., Lutz W., Pegg I., WO2014141051 High-strength geopolymer composite cellular concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
26. 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)
27. Dubey A., IN9721/DELNP/2014 Dimensionally stable geopolymer compositions and method (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
28. Sheng S., CN106854045 Method for preparing concrete from geopolymer and recycled aggregate (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)

29. Sivakumar S. K., US20180015515 A novel method and an apparatus in converting unsorted municipal solid waste into geo-polymer pellets/briquettes and geo-polymer bricks/paver blocks (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
30. Partheeban P., IN201841049049 A geopolymer concrete with ggbs paver block (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
31. Chett B., US20100058957 Pervious concrete comprising a geopolymerized pozzolanic ash binder (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
32. 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
33. 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.
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. Lloyd N.A., Rangan B.V. (2010), Geopolymer concrete with fly ash, Second International Conference on Sustainable Materials and Technologies, Italia.
37. 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.
38. 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 elemente de placare din microbeton 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, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm, și armare dispersă cu fibre metalice destinat realizării elementelor de placare, pentru utilizare în lucrări de finisare / protecție a pereților sau a altor elemente înclinate sau verticale, ale construcțiilor.. Raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizat pentru prepararea activatorului alcalin este cuprins în intervalul 0,5 - 2,5, iar raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală este cuprins în intervalul 0,5 - 1,0. Conținutul de fibre metalice pentru armarea dispersă în masa de compozit este de 5-15 kg/m^3 liant.

Revendicare 2

Microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, armat dispers, realizat ca urmare a aplicării ***Procedului de realizare și elemente de placare din microbeton 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, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm, și armare dispersă cu fibre metalice destinat realizării elementelor de placare, pentru utilizare în lucrări de finisare / protecție a pereților sau a altor elemente înclinate sau verticale, ale construcțiilor. Caracteristicile fizico-mecanice ale ***Microbetonului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment***, la vârsta de 7 zile de la turnare sunt: densitate aparentă în stare întărită 1500-2000 kg/m^3 , absorbție de apă max. 8%, rezistența la întindere prin încovoiere min. 5,0 N/mm^2 și rezistența la compresiune min. 25 N/mm^2 .

Revendicare 3

Element de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, produsă prin ***Procedeu de realizare și elemente de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment***, pentru utilizare în lucrări de finisare / protecție a pereților sau a altor elemente înclinate sau verticale, ale construcțiilor, cu următoarele caracteristici fizico-mecanice (valori înregistrate la vârsta de 7 zile după turnare): formă și dimensiuni variabile în funcție de caracteristicile tiparului, cu dimensiune maximă a laturii de 500±5 mm, grosime minimă egală cu 3 x dimensiunea celei mai mari granulei de agregate naturale, densitate aparentă în stare uscată 1500-2000 kg/m^3 , rezistența la îngheț-dezghet, la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.

Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta

Invenția se referă la un ***Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta***, utilizând ca materii prime cenușa de termocentrală disponibilă în România, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH) și agregate naturale de râu sort cu dimensiunea maximă de 4 mm, destinat realizării elementelor de placare a pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

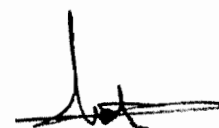
În urma ***Procedurii de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta*** se obțin elemente finite, de forma unor plăci, armate dispers, destinate utilizării la realizarea de finisaje sub formă de acoperiri prin placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

Elementele de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment sunt elemente prefabricate, gata pentru pus în operă, a căror structură este formată dintr-o matrice de liant geopolimer în care sunt înglobate agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm și armare dispersă cu fibre metalice. În funcție de tiparul de turnare utilizat, elementele de placare pot fi cu fața expusă (exterioară) plană sau având diferite profilaturi / modele.

Principala particularitate a ***Procedurii de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta*** este utilizarea materiilor prime locale, a cenușii de termocentrală activată alcalin și agregatelor naturale de proveniență românească.

În principiu, materiile prime utilizate pentru producerea microbetonului geopolimeric sunt cenușa de termocentrală, activatorul alcalin, agregatele naturale de râu și fibrele metalice pentru armare dispersă. 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 .

Așa cum arăta Davidovits încă din 1979, matricea liantului geopolimeric 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).



Aportul de oxizi necesar producerii liantului geopolimer al fiecărui material în parte este prezentat în figura 1. Agregatele naturale de râu formează un schelet "îmbrăcat" în matricea de liant geopolimeric.

Formula empirică pentru întregul proces de geopolimerizare a liantului 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.

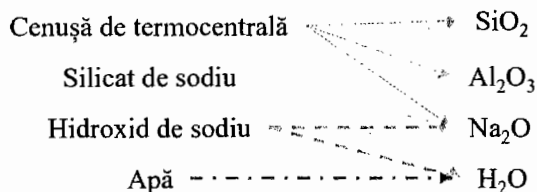
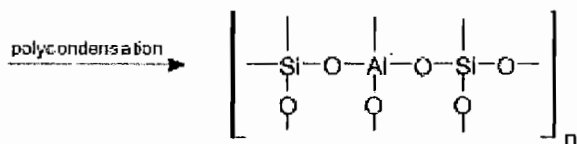
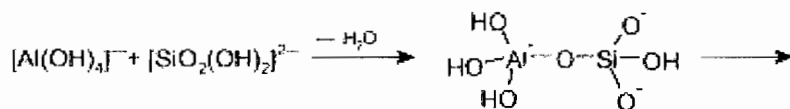
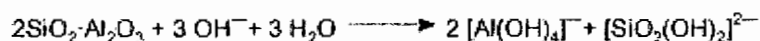


Fig. 1. Originea elementelor molare care compun pasta geopolimeră activată alcalin

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 prezent, aceste materiale sunt în curs de dezvoltare, cercetările fiind încurajate preponderent de nevoia de a reduce emisiile de CO₂ la nivel global. Având excelente proprietăți mecanice și rezistențe în medii agresive, aceste materiale reprezintă o oportunitate atât pentru

mediul înconjurător, 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, cercetări 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. Parametrii care influențează caracteristicile finale ale liantului geopolimer sunt:

- Caracteristicile fizico-chimice ale cenușii de termocentrală
- Proprietățile activatorului alcalin
- Raportul dintre Soluția Na₂SiO₃ și Soluția NaOH
- Raportul dintre activatorul alcalin și materialul sursă
- Raportul dintre materiile prime solide și apa
- Parametrii tratamentului termic

Cantitatea mare de cenușă de termocentrală rezultată în urma arderilor cărbunilor pentru producerea de energie electrică, pe teritoriul României, poate crea noi oportunități de realizare a acestui tip de materiale inovative, cu durabilitate satisfăcătoare și cu impact negativ asupra mediului, redus. 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 2).

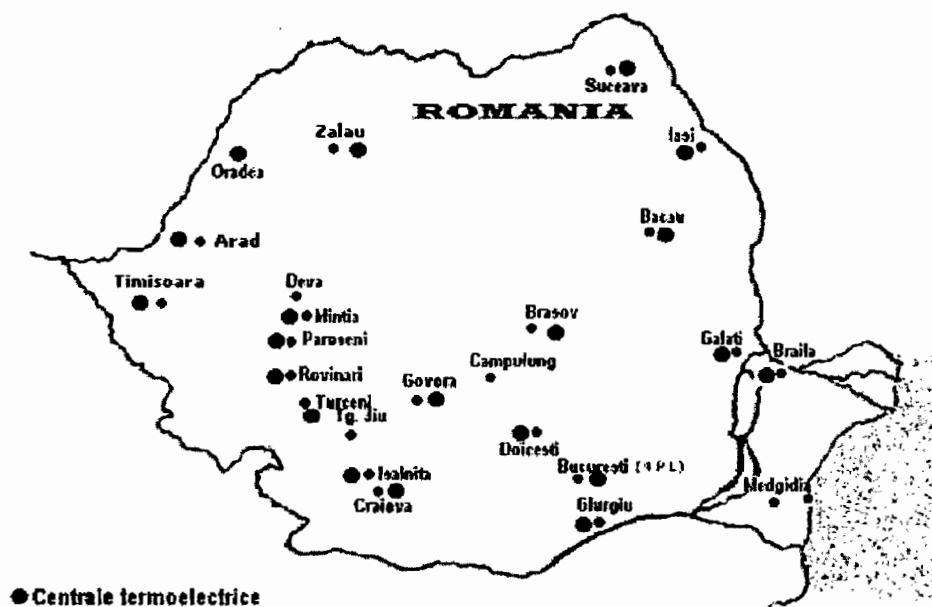


Fig. 2. Repartiția geografică a centralelor din România (CEPROCIM, 2009)

RO 137964 A2

DESCRIERE MODIFICATĂ

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 microbetonul 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 se diferențiază net de microbetonul geopolimer care face obiectul prezentei solicitări deoarece se utilizează ca materii prime cenușă de termocentrală dar și ciment, negru de fum și oxid de zinc, iar domeniul de utilizare este total diferit.

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. Conținutul de activator chimic calcic și de 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 cel de realizare a microbetonului 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, realizat însă 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 beton geopolimer în a cărui compoziție se regăsește cenușă de termocentrală și zgură dar destinat execuției de fundații cu durabilitate ridicată.

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 dar pe bază de cenușă de vatră (cenușă grea) activată alcalin, 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.

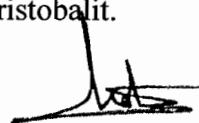
În brevetul de invenție cu numărul IN6203/DELNP/2011, publicat și sub numerele EP2385966, US20110271876, CN102325736, WO2010/079414 se menționează o invenție referitoare la un material geopolimer, dar care în compoziție conține zgură de furnal și bauxită.

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 nisip cu curbă granulometrică controlată, fără armare dispersă.

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.



RO 137964 A2

DESCRIERE MODIFICATĂ

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 puzzolani bogăți 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.

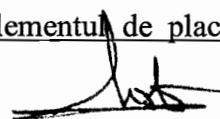
În brevetul de invenție cu numărul CN106854045, publicat și sub numerele CN106854072, CN106854059 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a unui material geopolimeric care, însă, utilizează zgură și agregate reciclate.

În brevetul de invenție cu numărul US20180015515, publicat și sub numerele SG11201607307Q, MYPI 2017702815, CA2976409, CN107249765, KR1020170116086, PH1/2017/501408, ID2018/01002, WO2016/128994, se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a elementelor de pavaj utilizând deșeuri municipale. Principala diferență față de prezenta solicitare este realizarea unui geopolymer utilizând nu cenușa de termocentrală ci, cenușa rezultată din arderea deșeurilor municipale solide.

În brevetul de invenție cu numărul IN201841049049 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a elementelor de pavaj din material geopolimeric dar, acestea se raportează la condițiile de testare și admisibilitate conf. IS 15658:2006, mai permisiv din punct de vedere al limitelor de acceptabilitate și care prevede testarea la 28 de zile de la turnare, iar în compoziția geopolimerului se utilizează zgură de furnal.

În brevetul de invenție cu numărul US20100058957 se menționează o invenție referitoare la o metodă de realizare a unui material geopolimeric, care se poate folosi la fabricarea elementelor de pavaj, dar în compoziția acesteia utilizându-se agregate reciclate iar activatorul alcalin și putând conține hidroxizi, carbonați, aluminați, silicați ai metalelor alcalino-pământoase sau combinații ai acestora.

Cu toate că în documentele prezentate mai sus există elemente comune cu ***Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta*** - 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 microbeton 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, respectiv a produsului finit – elementul de placare din



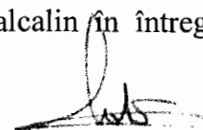
microbeton geopolimer, și diferențiază evident procedeul de realizare a microbetonului geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment care face obiectul prezentei solicitări, în raport cu documentele prezentate și analizate mai sus.

Scopul acestei invenții este de a oferi, utilizând materiale locale din România, o soluție completă și prietenoasă cu mediul pentru realizarea de elemente de placare din 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 potrivite pentru realizarea elementelor prefabricate pentru placare cu caracteristici fizico-mecanice satisfăcătoare domeniului de utilizare preconizat.

Problema pe care o rezolvă acest **Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta**, prin concepția sa, este oferirea unei posibilități de realizare a unui material 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 unor 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.

Dificultatea realizării microbetonului geopolimer constă în aceea că caracteristicile fizico-chimice ale cenușii de termocentrală variază în funcție de parametri 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. De asemenea, raportul liant - agregate naturale și distribuția granulometrică a agregatelor influențează definitiv distribuția agregatelor în matricea geopolimerică și caracteristicile fizico-mecanice, de rezistență și durabilitate a elementelor de placare. Utilizarea fibrelor metalice ca material de armare dispersă în matricea compozită de liant geopolimer aduce, pe de o parte avantaje din punct de vedere a performanțelor fizico-mecanice și de durabilitate, dar pe de altă parte, introduce o problemă de dozare, mai ales a activatorului alcalin. Ponderele activatorului alcalin în întregul



amestec precum și disponibilitatea sa pentru principalul scop, acela de contribuție în reacțiile de geopolimerizare, poate fi influențată lucrabilitatea și omogenitatea amestecului, acești doi indicatori fiind totodată influențați de ponderea de fibre metalice și potențialul lor de dispersie omogenă în timpul malaxării.

Avantajele utilizării **Procedului de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta** sunt posibilitatea reintroducerii în circuitul economic a unui subprodus/deșeu haldat, poluant - cenușa de termocentrală și posibilitatea de realizare a unor elemente prefabricate mici (elemente de placare) care pot fi utilizate după 7 zile de la turnare, reducând astfel durata de depozitare în vederea maturării, durată care în cazul prefabricatelor similare din beton este de 28 de zile de la turnare. Mai mult, elementele prefabricate pentru placare realizate din microbetonul geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment, maturate mai repede decât cele din beton, prezintă la maturitate caracteristici de rezistență mecanică comparabile cu cele din beton și o densitate a materialului mai mică, ceea ce reduce inclusiv efortul de depozitare, transport, manipulare și punere în operă. Aceste elemente prefabricate prezintă o suprafață netedă, lisă, fără fisuri, cu bune caracteristici estetice, cu absorbție redusă de apă, rezistență la agenți abrazivi sau tratamente de curățare, Pe de altă parte, **Procedul de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta** contribuie 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

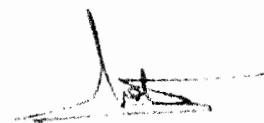
Procedu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta utilizează următoarele materii prime:

- 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: $(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) > 70\%$; $SO_3 < 5\%$; $PC < 6\%$.
- II. activatorul alcalin - soluție preparată prin amestecarea în proporții cunoscute a soluției de silicat de sodiu (Na_2SO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH).
- III. agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm.
- IV. fibre metalice lise.

Parametrii tehnologici impuși pentru **Procedul de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta** și etapele procesului tehnologic sunt:



- Proprietățile materiilor prime de preparare ale activatorului alcalin
 - soluția de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) - produs comercializat și cunoscut 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, 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.
- Prepararea activatorului alcalin – se realizează prin combinarea soluțiilor de Na_2SiO_3 și NaOH . Raportul masic dintre soluția Na_2SiO_3 și soluția NaOH utilizate pentru prepararea activatorului alcalin, este cuprins 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 cuprins în intervalul 0,5 - 1,0.
- Raportul procentual masic dintre agregatele naturale de râu și liantul geopolimeric este 50% - 50%, 60% - 40%, 65% - 35% sau 70% - 30%.
- Tehnologia de preparare - amestecarea componentelor se realizează la o temperatură de $(20\pm 3)^\circ\text{C}$, în următoarele etape:
 - realizarea amestecului uscat prin adăugarea în amestecul de agregate a cantității prestabilite de cenușă de termocentrală și omogenizarea materiei uscate (agregat + cenușă) prin malaxare la viteză redusă pentru încă 60 de secunde.
 - introducerea fibrelor metalice, în raport masic de 5-15 kg/m^3 de liant în amestecul uscat și omogenizarea amestecului prin malaxare la viteză redusă pentru încă 60 de secunde.
 - adăugarea activatorului alcalin cu o viteză astfel încât întreaga cantitate de soluție să fie introdusă în cuva de malaxare pe durata a 90 de secunde.
 - malaxarea la viteză redusă a amestecului proaspăt de microbeton geopolimer timp de 5 - 10 minute, în funcție de lucrabilitatea amestecului.
- Turnarea în tipare - microbetonul geopolimer proaspăt se toarnă în tipare de polipropilenă, cu forme și geometrie uzuale pentru elementele de placare. Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) va fi de maxim 500 ± 5 mm. Indiferent de dimensiunile și forma tiparelor selectate, se vor asigura condițiile necesare pentru a se obține o grosime a produsului finit de min. 3 x dimensiunea maximă a granulei de agregat.



➤ Vibrarea - după turnarea în tipare, acestea se vibrează timp de 5 minute pentru omogenizare și eliminarea eventualelor bule de aer incluse în masa de microbeton geopolimer în procesul de preparare sau turnare.

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

➤ După parcurgerea etapei de tratament termic, produsele se lasă pentru răcire la temperatura ambientală, se decofrează și, dacă este nevoie, se efectuează operațiuni finale de finisare (debavurare). După întărirea sub tratament termic, produsul finit se decofrează cu ușurință deoarece microbetonul geopolimeric nu are aderență mare la polipropilena din care sunt realizate matricele.

➤ Pentru atingerea maturității prin definitivarea reacțiilor de polimerizare, elementele decofrate se depozitează pe paleți, în condiții de temperatură $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ și $60\pm 5\%$ umiditate relativă a aerului, ferite de acțiunea directă a razelor solare, ploii, gerului sau altor condiții extreme de mediu, până la atingerea vârstei de 7 zile de la turnare, după care pot fi utilizate la realizarea lucrărilor de finisare prin placare a pereților construcțiilor. La atingerea acestei vârste produsele îndeplinesc cerințele necesare punerii în operă facile și de durabilitate.

În figura 3 este prezentat schematic fluxul tehnologic pentru ***Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta.***



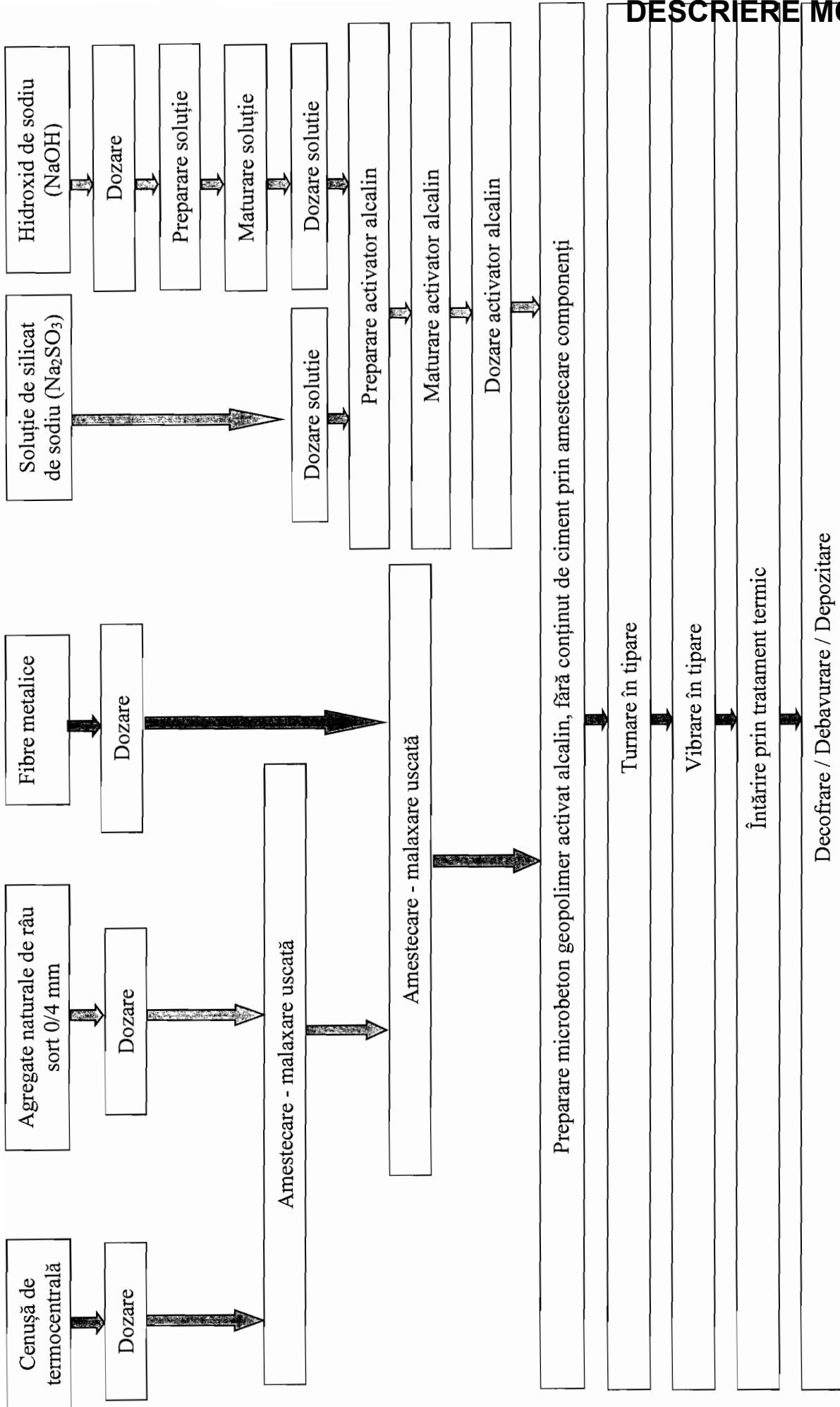


Figura 3. Fluxul tehnologic pentru *Procedeu de realizare a unui microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment și elemente de placare realizate din acesta*

Punerea în operă a elementelor de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment se realizează fără dificultăți particulare, de către personal calificat pentru astfel de lucrări, în mod similar cu punerea în operă a elementelor de placare clasice din beton, utilizându-se adezivi specifici pentru lucrări de placare, disponibili pe piața materialelor de construcții.

Elementele de placare rezultate ca urmare a parcurgerii procesului tehnologic prezentat în diagrama din figura 3 sunt produse prefabricate care, la vârsta de 7 zile de la turnare, prezintă următoarele caracteristici fizico-mecanice și de aspect:

- Aspect - culoare gri-marou închis, aspect neted, fără porozitate deschisă la suprafață.
- Forma - variabilă, în funcție de forma matriței.
- Dimensiuni - variabilă, în funcție de forma matriței. Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) maxim 500 ± 5 mm, grosimea minimă de 3 x dimensiunea celei mai mari granule de agregate naturale, în funcție de profilatura tiparului (matriței).
- Densitate aparentă - 1500 - 2000 kg/m³.
- Absorbție de apă - maxim 8%.
- Rezistența la încovoiere – minim 5 N/mm².
- Rezistența la îngheț-dezghet, la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.

Aceste caracteristici fizico-mecanice pot varia în funcție de tipul și caracteristicile cenușii de termocentrală, concentrația molară a soluției de NaOH, raportul masic dintre soluția Na₂SiO₃ și soluția NaOH utilizat pentru prepararea activatorului alcalin, raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală, temperatura și durata tratamentului termic, valorile prezentate mai sus fiind nivelul minim de performanță atins.

În figura 4 sunt prezentate, exemplificativ, fără a fi considerate semnificativ din punct de vedere al formei și dimensiunilor, pavelele din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment.

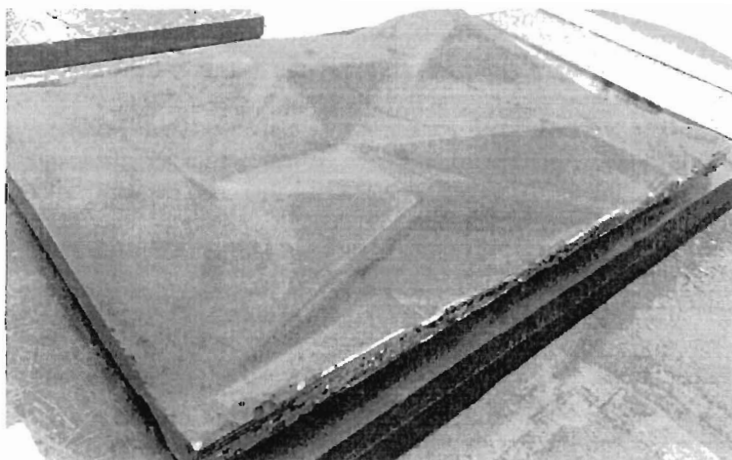


Fig. 4. Element de placare din microbeton geopolimer activat alcalin, fără conținut de ciment

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. 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)
6. Werz J., Kesselheim B., Rudert D., Beimdiek 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)
7. Allouche E. N., Diaz-Loya E. I., US09290416 Method for geopolymer concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
8. Shudong C., Tianting D., Qihua L., J., Kai K., Jianfeng Y., Miaochen L., Maolin H., CN106630903 High-durability geopolymer concrete foundation (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
9. Revathi V., Saravankumar R., IN1830/CHE/2015 Innovative bottom ash geopolymer concrete blocks (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
10. 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)
11. Alter S., Wright M., IN6203/DELNP/2011 Geopolymer compositions (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
12. Chalmers D. P., Kidd P. G., Sleep P. D., NZ707001 Geopolymer cement (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
13. 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)
14. 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)
15. Feng R., Xing L., CN109437701 Corrosion-resistant geopolymer concrete and preparation method thereof (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
16. 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)
17. 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)
18. 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)
19. 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)
20. 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)
21. 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)
22. 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)
23. 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)
24. Willis N. J., IN201737001848 Geopolymers and geopolymer aggregates (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
25. Gong W., Lutz W., Pegg I., WO2014141051 High-strength geopolymer composite cellular concrete (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
26. 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)
27. Dubey A., IN9721/DELNP/2014 Dimensionally stable geopolymer compositions and method (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
28. Sheng S., CN106854045 Method for preparing concrete from geopolymer and recycled aggregate (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)



29. Sivakumar S. K., US20180015515 A novel method and an apparatus in converting unsorted municipal solid waste into geo-polymer pellets/briquettes and geo-polymer bricks/paver blocks (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
30. Partheeban P., IN201841049049 A geopolymer concrete with ggbs paver block (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
31. Chett B., US20100058957 Pervious concrete comprising a geopolymerized pozzolanic ash binder (<https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> accesat august 2019)
32. 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
33. 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.
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. Lloyd N.A., Rangan B.V. (2010), Geopolymer concrete with fly ash, Second International Conference on Sustainable Materials and Technologies, Italia.
37. 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.
38. 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 A UNUI MICROBETON GEOPOLIMER ACTIVAT ALCALIN, FĂRĂ CONȚINUT DE CIMENT, caracterizat prin aceea că, are următoarele etape: **1).** Se utilizează ca materii prime cenușa de termocentrală Clasa F cu finețea ca rest pe sita de 0,045 mm, maxim 40%, disponibilă în România, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm, și armare dispersă cu fibre metalice, astfel încât conținutul de fibre metalice în masa de compozit este de 5-15 kg/m^3 liant. **2).** Se dozează gravimetric cenușa de termocentrală Clasa F și, respectiv, agregatele naturale de râu cu granula maximă de 4 mm. **3).** Se realizează amestecul uscat de cenușa de termocentrală Clasa F și agregatele naturale de râu cu granula maximă de 4 mm. **4).** Se dozează gravimetric fibrele metalice. **5).** Se realizează amestecul uscat care conține cenușa de termocentrală Clasa F, agregatele naturale de râu cu granula maximă de 4 mm și fibre metalice. **6).** Se prepară activatorul alcalin compus din soluție de Na_2SiO_3 și soluție NaOH (de diferite concentrații molare) astfel încât raportul masic dintre acestea să fie cuprins în intervalul 0,5 - 2,5. **7).** Se dozează gravimetric amestecul uscat și activatorul alcalin, astfel încât raportul masic dintre activatorul alcalin și cenușa de termocentrală să fie cuprins în intervalul 0,5 - 1,0. **8).** Se prepară microbetonul geopolimer prin malaxare timp de 5-10 minute a amestecului uscat cu activatorul alcalin. **9).** Compozitul rezultat se toarnă în tipare specifice și de vibrează timp de 3-5 minute. **10).** Se efectuează tratamentul termic prin menținerea tiparelor cu compozit la temperatura de 50°C -80°C, timp de 4-48 h. **11).** Decofrare, debavurare, depozitare.

Revendicare 2

MICROBETON GEOPOLIMER ACTIVAT ALCALIN, FĂRĂ CONȚINUT DE CIMENT, caracterizat prin aceea că, este constituit din cenușa de termocentrală Clasa F cu finețea ca rest pe sita de 0,045 mm, maxim 40% disponibilă în România, un activator alcalin pe bază de silicat de sodiu (Na_2SiO_3) și hidroxid de sodiu (NaOH), agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm și armare dispersă cu fibre metalice.

Revendicare 3

ELEMENTE DE PLACARE REALIZATE DIN MICROBETON GEOPOLIMER, caracterizate prin aceea că, au formă și dimensiuni variabile în funcție de dimensiunile tiparului, cu următoarele caracteristici fizico-mecanice (valori înregistrate la vârsta de 7 zile după turnare): formă și dimensiuni variabile în funcție de caracteristicile tiparului, cu dimensiune maximă a laturii de 500±5 mm, grosime minimă egală cu 3 x dimensiunea celei mai mari granulei de agregate naturale, densitate aparentă în stare uscată 1500-2000 kg/m^3 , absorbție de apă max. 8%, rezistența la îngheț-dezghet, la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.

