

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237166**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429495**

(22) Data zgłoszenia: **02.04.2019**

(51) Int. Cl.

**C04B 14/22 (2006.01)**

**C04B 7/06 (2006.01)**

(54)

**Zastosowanie proszku szkła odpadowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**05.10.2020 BUP 21/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**22.03.2021 WUP 06/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WIKTOR SZEWCZENKO, Płock, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Iwona Płodzich-Hennig**

**PL 237166 B1**

## Opis wynalazku

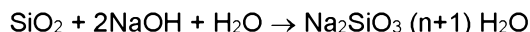
Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie proszku szkła odpadowego jako dodatku antykorozyjnego do cementu.

W cementach powszechnego użytku, według normy PN-EN 197-1, podstawowym składnikiem jest cement portlandzki (5–95%), który uzupełnia się do 100% różnego rodzaju dodatkami (składnikami), takimi jak żużel wielkopiecowy, pył krzemionkowy, pucolana, popiół lotny, wapień, niezwrotne odpady drobno mielonego szkła. Ilość dodatków waha się od 6 do 35% wag., w zależności od rodzaju cementu powszechnego użytku.

Wiadomo, że właściwości fizyko-chemiczne każdego materiału, w tym cementu, uzależnione są od jego składu chemicznego. Wahania składu chemicznego cementu są nieuniknione, ze względu na zmienny skład chemiczny surowców, a także na niedoskonałą technologię mieszania składników przy przygotowaniu mieszanki dla produkowania cementu „suchym” sposobem oraz przy przygotowaniu cementów powszechnego użytku wg PN-EN 197-1.

Wiadomo, że w składzie chemicznym cementów może być tylko ograniczona ilość alkaliów. W zwykłych cementach nie może ona przekraczać 0,6% wag., a w niektórych przypadkach 2% wag. w stosunku do masy cementu. Ograniczony udział alkaliów jest wymagany ze względu na zjawisko tzw. korozji alkalicznej wyrobów cementowych. Jest to proces destrukcji betonu związany z reakcją alkaliów z reaktywnym kruszywem. Główną rolę w procesach alkalicznej korozji odgrywają jony sodu i potasu pochodzące z cementu portlandzkiego, jednak alkalia mogą być dostarczone również przez inne składniki cementu i betonu. Zjawisko korozji alkalicznej jest bardzo niebezpieczne, prowadzi bowiem do destrukcji wyrobów cementowych, w tym betonu.

Szczególnym rodzajem korozji chemicznej jest korozja wewnętrzna, spowodowana obecnością agresywnych substancji wewnątrz kamienia cementowego, do których należą alkalia (NaOH lub KOH) zawarte w cemencie. Najbardziej charakterystycznym przykładem tego zjawiska jest degradacja, jakiej ulega wyrób cementowy w wyniku reakcji niektórych reaktywnych składników z alkaliami:



W reakcji tej powstaje żel krzemionkowy, łatwo chłonący wodę i pęczniejący, co prowadzi do uszkodzeń mechanicznych i zmniejszenia wytrzymałości.

Wprowadzając w skład cementu dodatki, które neutralizują wysoką aktywność alkaliów wchodzących w chemiczny skład cementu można obniżyć ich aktywność i w taki sposób wzmocnić ochronę antykorozyjną. O efektywności takiej ochrony można sądzić na podstawie zmniejszenia ilości ekstrahowanych kationów alkalicznych przy ekstrakcji.

Jednym z sposobów poprawy odporności chemicznej jest dodawanie domieszek uszczelniających zwiększających wodoszczelność wyrobów cementowych i zmniejszających nasiąkliwość. Innym sposobem poprawy odporności chemicznej może być wiązanie niektórych składników zaczynu cementowego w bardziej odporne związki chemiczne. Działanie takie wykazują fluorokrzemiany, np.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{ZnSiF}_6$ ,  $\text{MgSiF}_6$  i in.

Jednak w przypadku korozji wewnętrznej powodujące ją czynniki znajdują się w wyrobie cementowym już od momentu jego wytworzenia, nie można więc poprawić odporności tworzywa na ten rodzaj korozji przez jego uszczelnienie. Zahamowanie niekorzystnej reakcji związków alkalicznych z reaktywnymi składnikami wyrobu cementowego można natomiast osiągnąć przez wprowadzenie dodatków pucolanowych (popiół lotny, pył krzemionkowy) zmniejszających zawartość alkaliów. Zmniejszenie destrukcyjnych skutków korozji wewnętrznej można osiągnąć także za pomocą dodatków węgla lub fluorku litu.

Wiadomo, że jako dodatek do cementu można stosować odpadowe szkło mielone. Szło mielone zastępuje część klinkierową cementu, bez zmiany jego właściwości wytrzymałościowych. Zamiana części klinkierowej cementu na mieloną stłuczkę szklaną jest korzystna z punktu widzenia ekologicznego, zważywszy na obniżenie zużycia energii wydatkowanej w procesie produkcji cementu, a także ze względu na zagospodarowanie odpadów szklanych. Jednak odpady szkła mieszczą w sobie do 15% mas. alkaliów, co prowadzi do zwiększenia aktywności alkalicznej cementu, która jest ograniczona w cementach powszechnego użytku do 0,6% mas. W związku z tym udział dodatku szkła odpadowego musi być niewielki, a do niektórych typów cementów, np. CEM II/B-S i CEM III/A dodatek szkła nie jest rekomendowany.

Twórcy wynalazku stwierdzili, że dodatek odpadowego szkła mielonego do cementu może nie tylko nie wpływać negatywnie na korozję wewnętrzną, ale wręcz może obniżać podatność cementu na korozję. Stwierdzenie to wynika z zaobserwowanego efektu polialkalicznego.

Istotą wynalazku jest zastosowanie proszku szkła odpadowego o rozmiarach ziaren poniżej 0.063 mm, zawierającego 12–14% mas. tlenku sodu, jako dodatku antykorozyjnego do cementu, przy czym proszek szkła stosuje się w ilości 1–10% w stosunku do masy cementu.

Zgodnie z wynalazkiem, jako dodatek antykorozyjny do cementu stosuje się proszek szkła o wysokiej sodowej aktywności alkalicznej. Wysoka aktywność sodowa szkła powoduje zmniejszenie potasowej aktywności alkalicznej cementu. W efekcie obserwuje się obniżenie korozji wewnętrznej kamienia cementowego. Najprawdopodobniej występuje tu zjawisko efektu polialkalicznego przy dodawaniu wysokoaktywnego szkła sodowego do cementu z wysoką aktywnością potasową.

Wynalazek pozwala na zagospodarowanie szkła odpadowego w budownictwie, z zachowaniem reguły doboru szklanych odpadów zgodnie z wynalazkiem. Dzięki odpowiedniemu doborowi rodzaju i frakcji szkła mielonego nie tylko nie wpływa się negatywnie na korozję wyrobów cementowych, lecz uzyskuje się efekt obniżenia korozji. W konsekwencji możliwe staje się pełniejsze wykorzystanie szkła odpadowego jako zamiennika części klinkierowej cementu.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładzie.

P r z y k ł a d.

Skład chemiczny zastosowanych materiałów przedstawiono w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Składy chemiczne badanych materiałów, mas. %

| Tlenki                         | Proszek szkła |         |         |             | Cement      |
|--------------------------------|---------------|---------|---------|-------------|-------------|
|                                | Bezbarwne     | Brązowe | Zielone | Szkło Pyrex | CEM I 32.5R |
| SiO <sub>2</sub>               | 72.20         | 72.15   | 72.02   | 81.00       | 21.20       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.80          | 1.75    | 1.80    | 2.00        | 5.80        |
| CaO                            | 10.10         | 10.00   | 10.97   | 0.50        | 64.40       |
| MgO                            | 1.65          | 1.76    | 1.50    | -           | 1.90        |
| Na <sub>2</sub> O              | 13.19         | 14.00   | 12.00   | 4.50        | 0.20        |
| K <sub>2</sub> O               | 0.61          | 0.16    | 0.63    | -           | 0.40        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.04          | 0.25    | 0.45    | -           | 3.60        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.01          | 0.03    | 0.25    | -           | -           |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -             |         |         | 12.00       | -           |
| SO <sub>3</sub>                | 0.40          | 0.32    | 0.38    | -           | 2.50        |

Dla oceny aktywności alkalicznej każdego z materiałów przeprowadzono ekstrakcję przy stosunku masy próbki materiału do masy ekstrahenta 1/100. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

T a b e l a 2. Aktywność alkaliczna sproszkowanych materiałów.

|   | Materiał                  | Aktywność alkaliczna, mg R <sup>+</sup> /kg. |                |
|---|---------------------------|----------------------------------------------|----------------|
|   |                           | Na <sup>+</sup>                              | K <sup>+</sup> |
| 1 | CEM I 32.5R               | 3.60                                         | 54.40          |
| 2 | Szkło bezbarwne           | 26.80                                        | 1.16           |
| 3 | Szkło brązowe             | 30.20                                        | 1.01           |
| 4 | Szkło zielone             | 20.70                                        | 0.86           |
| 5 | Szkło Pyrex               | 7.40                                         | 2.60           |
| 6 | Woda zarobowa wodociągowa | 75.00                                        | 10.00          |

Jak widać z Tabeli 2, aktywność alkaliczna potasowa cementu portlandzkiego 15-krotnie przekracza jego aktywność sodową. Z kolei w proszku odpadów szklanych aktywność sodowa prawie 30-krotnie przekracza aktywność potasową.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano normową zaprawę cementową wg PN- EN 196-1, w postaci beleczek rozmiarem 40x40x160 mm, ze stałą powierzchnią 288 cm<sup>2</sup> (S). Przy formowaniu zastosowano wodę destylowaną w związku z tym, że woda wodociągowa ma wysoką aktywność alkaliczną, co prowadzi do zwiększenia alkaliów w wyrobie cementowym. W charakterze ekstrahenta wykorzystano wodę destylowaną (W), przy stosunku S/W= 0.34 cm<sup>-1</sup>. Optymalny czas ekspozycji wynosił 30 s, a temperatura ekstrahenta 298 K.

Beleczki po odpowiednim czasie hydratacji (1, 2, 3 dni) były zanurzane w pojemniku z destylowaną wodą w taki sposób, żeby cała próbka była zanurzona w wodzie. Po 30 sekundach beleczka była wyjmowana z wody, a sama woda była poddawana analizie na fotometrze płomieniowym FP902 firmy PGINstrument (Anglia).

Do cementu CEM I 32.5R dodawano sproszkowane szkło mielone, przesiane uprzednio przez standardowy zestaw sit, z rozmiarem ziaren <0.063 mm. Cement z proszkiem szklanym mieszano na sucho w ciągu 3 minut, następnie dodawano wodę i mieszano jeszcze 3 minuty. Mieszanka była poddawana uszczelnieniu na stole wibracyjnym (120 uderzeń). W ciągu jednej doby beleczki dojrzewały w formach metalowych, a po 1 dobie były rozformowane i przechowywane w warunkach wilgotnych.

Po wyżej wskazanym czasie hydratacji beleczkę zanurzano w pojemniku z wodą – ekstrahentem, w ilości 850 ml. Po 30 sekundach beleczkę wyjmowano z pojemnika, a z pozostałej wody odbierano 100 ml ekstrahenta, który poddawano analizie metodą fotometrii płomieniowej. Aktywność alkaliczną przedstawiono w mg R/kg.

Wyniki badań aktywności alkalicznej wyrobów cementowych bez dodatku szkła i z dodatkami szkła drobno mielonego pokazano w Tabeli 3.

T a b e l a 3. Aktywność alkaliczna cementu portlandzkiego z dodatkiem szkła drobno mielonego w różnym czasie hydratacji.

| N  | Skład kompozycji                  | Po 1 dniu<br>mg R <sup>+</sup> /kg. |                | Po 2 dniach<br>mg R <sup>+</sup> /kg. |                | Po 3 dniach<br>mg R <sup>+</sup> /kg. |                |
|----|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
|    |                                   | Na <sup>+</sup>                     | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup>                       | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup>                       | K <sup>+</sup> |
| 1  | CEM I 32,5R                       | 1.19                                | 20.40          | 0.85                                  | 21.42          | 0.92                                  | 27.13          |
| 2  | CEM I-99% +<br>Szkło zielone-1%   | 1.07                                | 17.34          | 1.05                                  | 18.25          | 1.12                                  | 20.00          |
| 3  | CEM I -95% +<br>Szkło zielone-5%  | 1.15                                | 18.30          | 1.09                                  | 18.38          | 1.18                                  | 20.85          |
| 4  | CEM I -90% +<br>Szkło zielone-10% | 1.19                                | 18.50          | 1.27                                  | 18.35          | 1.21                                  | 18.96          |
| 5  | CEM I-99% +<br>Szkło bezbarw-1%   | 1.21                                | 18.85          | 1.20                                  | 19.06          | 1.18                                  | 19.04          |
| 6  | CEM I -95% +<br>Szkło bezbarw-5%  | 1.23                                | 18.98          | 1.17                                  | 18.76          | 1.14                                  | 20.67          |
| 7  | CEM I -90% +<br>Szkło bezbarw-10% | 1.28                                | 15.46          | 1.33                                  | 18.34          | 1.32                                  | 21.44          |
| 8  | CEM I-99% +<br>Szkło brązowe-1%   | 1.35                                | 13.24          | 1.31                                  | 15.92          | 1.40                                  | 20.86          |
| 9  | CEM I -95% +<br>Szkło brązowe-5%  | 1.44                                | 13.00          | 1.39                                  | 15.84          | 1.52                                  | 19.25          |
| 10 | CEM I -90% +<br>Szkło brązowe-10% | 1.62                                | 12.62          | 1.42                                  | 13.03          | 1.84                                  | 17.24          |
| 11 | CEM I-99% +<br>Szkło Pyrex-1%     | 1.08                                | 20.56          | 0.99                                  | 18.97          | 1.10                                  | 23.66          |
| 12 | CEM I -95% +<br>Szkło Pyrex-5%    | 1.29                                | 21.00          | 1.14                                  | 20.46          | 1.13                                  | 24.55          |
| 13 | CEM I -90% +<br>Szkło Pyrex-10%   | 1.33                                | 21.50          | 0.89                                  | 22.51          | 1.01                                  | 26.00          |

Jak widać w Tabeli 3, po 1, 2 i 3 dobach hydratacji aktywność alkaliczna kationów potasu w cemencie bez dodatków jest prawie 17-krotnie wyższa od aktywności kationów sodu. Dla cementu z dodatkiem szkła bezbarwnego ta różnica jest 12-krotnie mniejsza. W tym samym czasie, niezależnie od czasu hydratacji, cement z dodatkiem szkła bezbarwnego ma aktywność alkaliczną potasową o około 25% niższą, a to oznacza, że wysoka aktywność alkaliczna sodowa szkła bezbarwnego (13.59% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> w składzie chemicznym szkła) częściowo tłumi aktywność potasową cementu (0.46% Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>). W taki sposób neutralizuje się wysoką aktywność potasową cementu, która jest przyczyną korozji alkalicznej cementu.

Dla porównania zastosowano jako dodatek do cementu szkło borokrzemowe Pyrex, z niską aktywnością alkaliczną. Trzykrotnie niższa aktywność alkaliczna sodowa szkła Pyrex w porównaniu z szkłem o wysokiej aktywności sodowej nie powoduje pojawienia efektu polialkalicznego i obniżenia aktywności korozyjnej cementu.

### **Zastrzeżenie patentowe**

1. Zastosowanie proszku szkła odpadowego o rozmiarach ziaren poniżej 0,063 mm, zawierającego 12–14% mas. tlenku sodu, jako dodatku antykorozyjnego do cementu, przy czym proszek szkła stosuje się w ilości 1–10% w stosunku do masy cementu.