

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243638 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432416**

(22) Data zgłoszenia: **2019.12.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.06.28 BUP 13/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.25 WUP 39/2023**

(51) MKP:

**C04B 14/22** (2006.01)

**C04B 14/24** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 18/04** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN MAŁEK, Warszawa, PL**

**WALDEMAR ŁASICA, Sierpc, PL**

**ZBIGNIEW SZCZEŚNIAK, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Rafał Parczewski, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Mieszanina kompozytu cementowo-szklanego i sposób jej wytwarzania**

**PL 243638 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest mieszanina kompozytu cementowo-szklanego i sposób jej wytwarzania, która może być zastosowana w budownictwie kubaturowym i specjalnym.

Wynalazek należy do dziedziny inżynierii lądowej materiałów budowlanych.

Ze stanu techniki znane są kompozyty zawierające włókna polimerowe pochodzenia recyklingowego, produkty uboczne spalania – popioły lotne, gliny odpadowe.

Znane są sposoby wytwarzania kompozytów polegające na stopniowym dodawaniu frakcji kruszyw (np. piasku kwarcowego, bazaltu, granitu) i stałym ich mieszaniu z wodą, cementem oraz innymi dodatkami (np. upłynniaczami, przyspieszaczami, opóźniaczami).

Ze stanu techniki znany jest, opisany w zgłoszeniu PL391157, sposób wytwarzania mieszanki betonowej, z wykorzystaniem surowców szklanych, której przeznaczeniem jest tworzenie warstw specjalnych na wyrobach betonowych, takich jak lica kostek brukowych, powierzchnie licowe elementów dekoracyjnych itp. Sposób polega na rozdrobnieniu stłuczki szklanej, oczyszczeniu, odsiewaniu i sortowaniu na frakcje. Następnie miesza się krysztalki, korzystnie wielokolorowe, z betonem kruszywowym, dodając korzystnie farby nieorganiczne. Tak wytworzoną mieszankę nakłada się na wyroby betonowe, tworząc licowe powierzchnie o specjalnych właściwościach.

Znane jest również rozwiązanie opisane w zgłoszeniu PL332772 stanowiące kompozycje cementowe, stosowane do wytwarzania betonu i wyroby otrzymywane z tych kompozycji. Kompozycje te zawierają cement i cząstki szklane, które w zasadniczej większości znajdują się w dużym rozdrobnieniu. Szkło w postaci bardzo drobnych cząstek jest stosowane jako kruszywo do produkcji wyrobów betonowych. Szkło charakteryzuje się dużą ilością cząstek mniejszych niż 150 mikronów. Szkło jest korzystnie łączone z żużlem, korzystniej są one wstępnie stopione razem, a następnie rozdrobnione do cząstek o żądanej wielkości.

Znany jest również wynalazek ujawniony w zgłoszeniu EP0661240, który ma na celu wskazanie granulatu szklanego o składzie chemicznym odpornym na działanie alkaliów w matrycy cementowej, korzystnie przy użyciu szkła pochodzącego z recyklingu, w szczególności szkła butelkowego i płaskiego, a jednocześnie sposobu umożliwiającego wytwarzanie szkła piankowe o określonym składzie i specyficznych właściwościach. Cel ten został osiągnięty dzięki nowatorskiemu składowi szkła, którego zawartość tlenków dla granulatu szkła komórkowego mieści się w następujących zakresach, z zastrzeżeniem, że suma wszystkich składników wynosi 100% wagowych:  $\text{SiO}_2$  68,5–75% wagowych,  $\text{Na}_2\text{O}$  10–14% wagowo,  $\text{K}_2\text{O}$  do 2,5% wagowo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,8–3% wagowo,  $\text{CaO}$  6–11% wagowo,  $\text{MgO}$  0,5–4% wagowo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do 0,5% wagowo,  $\text{SO}_3$  do 0,4% wagowo,  $\text{TiO}_2$  do 1% wagowo, wagowo  $\text{BaO}$  0,5–3% wagowo, inne do 0,5% wagowo. Wynalazek dotyczy granulatu szkła komórkowego jako lekkiego kruszywa w, korzystnie, lekkich zaprawach cementowych, betonach lekkich i tynkach termoizolacyjnych oraz sposobu ich wytwarzania.

Współczesne technologie recyklingowe umożliwiają zastosowanie produktów odpadowych do składu nowoczesnych betonów oraz materiałów kompozytowych. Konsekwencją wykorzystania materiałów odpadowych w technologii kompozytów jest ograniczenie szkodliwego oddziaływania produkcji na środowisko, zmniejszone koszty związane z utylizacją odpadów.

Składy kompozytów, opartych na spoiwie cementowym, ulegają ciągłym modyfikacjom i udoskonalaniu stosu okruszowego poprzez wykorzystywanie składników (dodatków mineralnych i syntetycznych) z recyklingu materiałów odpadowych. Coraz częściej obserwuje się tendencje odbiegania od stosowania klasycznego kruszywa mineralnego w składzie współczesnych materiałów kompozytowych.

Jedną z propozycji zastąpienia konwencjonalnych kruszyw w składzie betonów, jak i innych kompozytów, jest wykorzystanie granulatów szklanych, polimerowych, metalowych, organicznych, otrzymywanych w procesie recyklingu.

Granulat szklany w kompozytach pełni nie tylko rolę głównego składnika stanowiącego 70–75% składu objętościowego (kruszywa stanowiącego stos okruszowy) ale również wypełniacza, korzystnie wpływającego na właściwości fizyczne kompozytu – właściwości cieplne, izolacyjne, zmniejszona masa elementu. Dodatkowo granulat szklany wymaga zużycia mniejszej ilości wody ze względu na brak zjawiska nasiąkliwości w porównaniu z kruszywem mineralnym otoczkowym czy też łamanym. Dodatek szkła w postaci mączek o określonych frakcjach pozytywnie wpływa na właściwości reologiczne kompozytu – zapewnienie lepszej zdolności urabialności, ochrona przez segregacją składników mieszanki, czy też uzyskanie przez kompozyt właściwości samozagęszczalnych.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału budowlanego w postaci ekologicznego kompozytu o wytrzymałości nie mniejszej niż 80 MPa przy ścisaniu próbki materiału o wymiarach 100–100–100 mm.

W etapie projektowania ilości poszczególnych składników receptury mieszanki kompozytu cementowo-szklanego wykorzystano ogólne zasady i reguły dotyczące projektowania kompozytów wysokowartościowych (betony typu: BWW, BBWW oraz BUWW).

Obliczenia ilości wody zarobowej oraz spoiwa cementowego były oparte na wzorze ogólnym – tzw. wzór „Larrard'a” na wytrzymałość kompozytu na ścisanie po upływie 28 dni. Wzór zakładał wykorzystanie w składzie receptury dodatku typu II przewidzianego w normach dotyczących betonu (dodatek o jawnych właściwościach pucolanowych lub z ukrytymi właściwościami wiążącymi z wykorzystaniem aktywatorów reakcji wiązania).

Na potrzeby autorskiej receptury, zaczerpnięty wzór Larrard'a zmodyfikowano poprzez odrzucenie ze składu kompozytu dodatku pyłu krzemionkowego a zastąpieniem go mączką szklaną nieposiadającą właściwości wiążących tylko uszczelniającą stos okruszowy (jako dodatek typu I – dodatek wypełniający). Konsekwencją zastosowania mączki szklanej była redukcja poszczególnych wielkości zawartych we wzorze Larrard'a (uproszczenie wzoru).

Wykonano następujące założenia w etapie ustalania ilości wody zarobowej i cementu:

- wyeliminowano ze składu dodatek pyłu krzemionkowego – wartość współczynnika  $p_{k/c}$  uległa redukcji do wartości zerowej;
- założona wartość współczynnika jakości kruszywa wynosi  $k_k = 4,9$  (współczynnik bezwymiarowy z zakresu  $4,9 \div 5,2$ );
- założona wytrzymałość kompozytu po upływie 28 dni to 85 MPa (wytrzymałość na ścisanie próbek sześciennych).

Ogólny wzór Larrard'a przyjmuje postać:

$$f_{c28} = \frac{k_k \cdot f_{cem}}{1 + 3,1 \cdot w/c} \cdot \left( 1,4 - 0,4 \exp \left( -1,1 \cdot \frac{p_k}{c} \right) \right)$$

gdzie:

- $k_k$  – współczynnik uwzględniający wpływ kruszywa (wartości w przedziale  $4,9 \div 5,2$ );
- $f_{cem}$  – rzeczywista wytrzymałość cementu (normowa) [MPa];
- $w/c$  – stosunek wodno-cementowy [bezwymiarowy].

Po wykonaniu przekształceń, na podstawie uproszczonego wzoru Larrard'a wyznaczono wartość wskaźnika  $c/w$ , a następnie wartość wskaźnika  $w/c$ .

Wartość wskaźnika  $c/w$  wyniosła (dla założonych danych) wartość równą 3,60149. Natomiast wartość wskaźnika  $w/c$  wyniosła 0,277 (stosunek wodno-cementowy).

Wyznaczoną wartość wskaźnika  $w/c$  zmniejszono ze względu na zastosowanie superplastyfikatora do wartości 0,26.

Na podstawie wyznaczonego stosunku wodno-cementowego dobrano proporcję tych składników (drogą doświadczalną).

Ustalono na podstawie wskaźnika  $w/c$  następujące wartości wody i cementu: zawartość wody 125 litrów/m<sup>3</sup> oraz cementu 480 kg/m<sup>3</sup> ( $w/c = 0,26$ ).

Ilość wypełniacza – mączki szklanej ustalono względem wyznaczonej masy cementu. Założono 5% masy cementu. Ilość mączki szklanej w składzie receptury wyniosła 24 kg/m<sup>3</sup>.

Zastosowana domieszka chemiczna to superplastyfikator III generacji na bazie wodnego roztworu modyfikowanego eteru polikarboksylowego. Doświadczalnie dozowano go w ilości 4,5% masy cementu co dało 21,6 kg/m<sup>3</sup>.

Ilość kruszywa w składzie receptury wyznaczono na podstawie założeń oraz wykonano próby doświadczalne najkorzystniejszego stosu okruszowego. Dysponując wymienionymi frakcjami granulatu szklanego określono skład granulometryczny metodą przesiewania „na sucho” za pomocą przesiewarki laboratoryjnej wykorzystującej podstawowy zestaw sit normowych. Wykonano analizę sitową na podstawie której określono procentową zawartość poszczególnych frakcji granulatu.

Założenia do etapu ustalenia składu stosu okruszowego:

- granulaty szklane stanowią maksymalnie 70% składu objętościowego całego kompozytu (według metody doświadczalnej otrzymano wartość 67%);
- stosunek frakcji 0,9–1,5 mm do grupy frakcji 0–0,9 mm w przedziale  $1,50 \div 1,58$  (według metody doświadczalnej otrzymano wartość 1,55).

Kierując się powyższymi założeniami ustalono proporcję pomiędzy frakcjami granulatu. Ostatecznie metodą doświadczalną ustalono następujące zawartości frakcji w składzie receptury kompozytu: frakcja 0–0,9 mm w ilości  $510 \text{ kg/m}^3$  oraz grupa frakcji 0,9–1,5 mm w ilości  $790 \text{ kg/m}^3$  (co daje stosunek tych frakcji granulatu 1,55). Sumaryczna zawartość granulatu wyniosła  $1300 \text{ kg/m}^3$ .

Skład receptury kompozytu cementowo-szklanego został opracowany przy wykorzystaniu już istniejących, ogólnych metod projektowania kompozytów wysokowartościowych. Wykorzystano metodę projektowania obliczeniowo-doświadczalną. Poczyniono pewne założenia, które to wpłynęły na końcowy wzór ogólny wyznaczania stosunku wodno-cementowego. Obecnie nie istnieją metody obliczeniowe (bez wykonywania prób doświadczalnych) które zapewniłyby możliwość uzyskiwania kompozytów wysokich wytrzymałości z powtarzalnością wyników. W projektowaniu wykorzystywano obliczenia ogólne oraz założenia, które były weryfikowane metodą doświadczalną i ostatecznie korygowane.

Istotą wynalazku jest mieszanina kompozytu cementowo-szklanego zawierająca cement, wodę oraz superplastyfikator, która składa się z granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm i granulatu szklanego o wielkości cząstki do 0,9 mm w proporcji 6–9:4–6, gdzie granulaty te stanowią od 2,24–2,7:1 względem masy cementu; dodatku uszczelniającego wybranego z grupy: mączka szklana o grubości do  $200 \mu\text{m}$  w proporcji 0,05:1 masy użytego cementu, popiół lotny w proporcji 0,1:1 masy użytego cementu, metakaolinit w proporcji 0,15:1 masy użytego cementu, zeolit w proporcji 0,2:1 masy użytego cementu oraz cementu w stanie suchym oraz roztworu superplastyfikatora z wodą o stężeniu w zakresie 4–10% w ilości 0,4–0,8% masy użytego cementu oraz wody zarobowej w ilości od 20–35% masy użytego cementu w stanie suchym.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania mieszaniny kompozytu cementowo-szklanego zawierającego cement, wodę oraz superplastyfikator, w którym granulaty szklane o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm miesza się z granulatem szklanym o wielkości cząstki 0–0,9 mm w proporcji 6–9:4–6, tak aby masa mieszanki stanowiła 2,24–2,7:1 względem masy użytego cementu, następnie uzyskaną mieszaninę granulatów szklanych miesza się z dodatkiem uszczelniającym wybranym z grupy: mączka szklana o grubości do  $200 \mu\text{m}$  w proporcji 0,05:1 masy użytego cementu, popiół lotny w proporcji 0,1:1 masy użytego cementu, metakaolinit w proporcji 0,15:1 masy użytego cementu, zeolit w proporcji 0,2:1 masy użytego cementu, a następnie do otrzymanej mieszanki dodaje się roztwór superplastyfikatora z wodą o stężeniu w zakresie 4–10% w ilości 0,4–0,8% masy użytego cementu, a następnie otrzymaną masę miesza się z cementem w stanie suchym, a następnie dodaje wodę zarobową w ilości od 20–35% masy użytego cementu cały czas mieszając, jednak nie mniej niż 3 minuty.

Mieszaninę według wynalazku zrealizowano według następujących receptur, gdzie skład receptury kompozytu cementowo-szklanego ostatecznie ustalono:

Przykład 1:

1. Woda –  $125 \text{ litrów/m}^3$ ;
2. Cement –  $480 \text{ kg/m}^3$
3. Mączka szklana do  $200 \mu\text{m}$  –  $24 \text{ kg/m}^3$ ;
4. Superplastyfikator –  $21,6 \text{ kg/m}^3$ ;
5. Granulat szklany 0–0,9 –  $510 \text{ kg/m}^3$ ;
6. Granulat szklany 0,9–1,5 –  $790 \text{ kg/m}^3$ .

Przykład 2:

1. Cement –  $580 \text{ kg/m}^3$ ;
2. Granulat szklany 0–0,9 mm –  $790 \text{ kg/m}^3$ ;
3. Granulat szklany 0,9–1,5 mm –  $510 \text{ kg/m}^3$ ;
4. Popiół lotny –  $58 \text{ kg/m}^3$ ;
5. Woda zarobowa –  $152 \text{ l/m}^3$ ;
6. Superplastyfikator na bazie wodnego roztworu modyfikowanego eteru polikarboksyłowego –  $8,7 \text{ kg/m}^3$ ;

Przykład 3:

1. Cement – 580 kg/m<sup>3</sup>;
2. Granulat szklany 0–0,9 mm – 790 kg/m<sup>3</sup>;
3. Granulat szklany 0,9–1,5 mm – 510 kg/m<sup>3</sup>;
4. Metakaolinit – 87 kg/m<sup>3</sup>;
5. Woda zarobowa – 160 l/m<sup>3</sup>;
6. Superplastyfikator na bazie akrylanów – 8,7 kg/m<sup>3</sup>;

Przykład 4:

1. Cement – 580 kg/m<sup>3</sup>;
2. Granulat szklany 0–0,9 mm – 790 kg/m<sup>3</sup>;
3. Granulat szklany 0,9–1,5 mm – 510 kg/m<sup>3</sup>;
4. Zeolit – 116 kg/m<sup>3</sup>;
5. Woda zarobowa – 152 l/m<sup>3</sup>;
6. Superplastyfikator na bazie akrylanów – 8,7 kg/m<sup>3</sup>;

Przykład 5

Wynalazek w korzystnym przykładzie wykonania został zrealizowany poprzez zmieszanie w mieszarce laboratoryjnej 790 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm z 510 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0–0,9 mm. Mieszanie trwało trzy minuty i było realizowane przy użyciu mieszadła zetowego. Następnie uzyskaną mieszaną granulatów szklanych zmieszano z 24 kg dodatku uszczelniającego, będącego mączką szklaną o wielkości cząstki do 200 µm i mieszano kolejne trzy minuty. Następnie do otrzymanej mieszanki dodano roztwór superplastyfikatora z wodą o stężeniu w zakresie 8% o masie 21,6 kg i mieszano przez trzy minuty. Następnie do uzyskanej mieszaniny dodano cement CEM I o masie 480 kg oraz wodę zarobową o objętości 125 litrów i całość mieszano kolejne trzy minuty. Po zakończeniu mieszania uzyskano masę kompozytu cementowo-szklanego gotową do użycia.

Przykład 6

Wynalazek w korzystnym przykładzie wykonania został zrealizowany poprzez zmieszanie w mieszarce laboratoryjnej 790 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm z 510 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0–0,9 mm. Mieszanie trwało trzy minuty i było realizowane przy użyciu mieszadła zetowego. Następnie uzyskaną mieszaną granulatów szklanych zmieszano z 58 kg popiołu lotnego i mieszano kolejne trzy minuty. Następnie do otrzymanej mieszanki dodano superplastyfikator na bazie wodnego roztworu modyfikowanego eteru polikarboksyłowego o masie 8,7 kg i mieszano przez trzy minuty. Następnie do uzyskanej mieszaniny dodano cement CEM I o masie 580 kg oraz wodę zarobową o objętości 152 litrów i całość mieszano kolejne trzy minuty. Po zakończeniu mieszania uzyskano masę kompozytu cementowo-szklanego gotową do użycia.

Przykład 7

Wynalazek w korzystnym przykładzie wykonania został zrealizowany poprzez zmieszanie w mieszarce laboratoryjnej 790 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm z 510 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0–0,9 mm. Mieszanie trwało trzy minuty i było realizowane przy użyciu mieszadła zetowego. Następnie uzyskaną mieszaną granulatów szklanych zmieszano z 87 kg dodatku uszczelniającego, będącego metakaolinitem i mieszano kolejne trzy minuty. Następnie do otrzymanej mieszanki dodano superplastyfikator na bazie akrylanów w o masie 8,7 kg i mieszano przez trzy minuty. Następnie do uzyskanej mieszaniny dodano cement CEM I o masie 580 kg oraz wodę zarobową o objętości 160 litrów i całość mieszano kolejne trzy minuty. Po zakończeniu mieszania uzyskano masę kompozytu cementowo-szklanego gotową do użycia.

Przykład 8

Wynalazek w korzystnym przykładzie wykonania został zrealizowany poprzez zmieszanie w mieszarce laboratoryjnej 790 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm z 510 kg granulatu szklanego o wielkości cząstki 0–0,9 mm. Mieszanie trwało trzy minuty i było realizowane przy użyciu mieszadła zetowego. Następnie uzyskaną mieszaną granulatów szklanych zmieszano ze 116 kg zeolitu i mieszano kolejne trzy minuty. Następnie do otrzymanej mieszanki dodano superplastyfikator na bazie akrylanów o masie 8,7 kg i mieszano przez trzy minuty.

Następnie do uzyskanej mieszaniny dodano cement CEM I o masie 580 kg oraz wodę zarobową o objętości 152 litrów i całość mieszano kolejne trzy minuty. Po zakończeniu mieszania uzyskano masę kompozytu cementowo-szklanego gotową do użycia.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanina kompozytu cementowo-szklanego zawierająca cement, wodę oraz superplastyfikator, **znamienna tym**, że składa się z granulatu szklanego o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm i granulatu szklanego o wielkości cząstki do 0,9 mm w proporcji 6–9:4–6, gdzie granulaty te stanowią od 2,24–2,7:1 względem masy cementu; dodatku uszczelniającego wybranego z grupy: mączka szklana o grubości do 200  $\mu\text{m}$  w proporcji 0,05:1 masy użytego cementu, popiół lotny w proporcji 0,1:1 masy użytego cementu, metakaolinit w proporcji 0,15:1 masy użytego cementu, zeolit w proporcji 0,2:1 masy użytego cementu oraz cementu w stanie suchym oraz roztworu superplastyfikatora z wodą o stężeniu w zakresie 4–10% w ilości 0,4–0,8% masy użytego cementu oraz wody zarobowej w ilości od 20–35% masy użytego cementu w stanie suchym.
2. Sposób wytwarzania mieszaniny kompozytu cementowo-szklanego zawierającego cement, wodę oraz superplastyfikator, **znamienny tym**, że granulaty szklane o wielkości cząstki 0,9–1,5 mm miesza się z granulatem szklanym o wielkości cząstki 0–0,9 mm w proporcji 6–9:4–6 tak aby masa mieszanki stanowiła 2,24–2,7:1 względem masy użytego cementu, następnie uzyskaną mieszaninę granulatów szklanych miesza się z dodatkiem uszczelniającym wybranym z grupy: mączka szklana o grubości do 200  $\mu\text{m}$  w proporcji 0,05:1 masy użytego cementu, popiół lotny w proporcji 0,1:1 masy użytego cementu, metakaolinit w proporcji 0,15:1 masy użytego cementu, zeolit w proporcji 0,2:1 masy użytego cementu, a następnie do otrzymanej mieszanki dodaje się roztwór superplastyfikatora z wodą o stężeniu w zakresie 4–10% w ilości 0,4–0,8% masy użytego cementu, a następnie otrzymaną masę miesza się z cementem w stanie suchym, a następnie dodaje wodę zarobową w ilości od 20–35% masy użytego cementu cały czas mieszając, jednak nie mniej niż 3 minuty.