

## Beton o wysokiej wytrzymałości z odpadem ciekłokrystalicznym

Przedmiotem wynalazku jest beton o wysokiej wytrzymałości z odpadem ciekłokrystalicznym.

5 Pod pojęciem betonów wysokiej wytrzymałości rozumiane są kompozyty powstałe ze zmieszania spoiwa - cementu o wysokiej klasie 42,5 lub 52,5, kruszywa grubego łamanego o frakcji 2/8 mm, piasku kwarcowego o frakcji 0,25/2 mm, wody oraz ewentualnych dodatków (> 5% masy cementu) lub domieszek (do 5% masy cementu) nadających pożądane cechy. Wytrzymałość kostkowa na ściskanie betonów wysokiej  
10 wytrzymałości wynosi powyżej 60 MPa, a współczynnik woda/cement lub woda/spoiwo jest mniejszy od 0,40.

W ostatnich latach można zaobserwować rozwój technologii betonów wysokiej wytrzymałości – BWW, w tym betonów zawierających odpad zamiast kruszywa.

Jednym z odpadów pochodzących z monitorów LCD, ang. *liquid crystal displays*  
15 jest szklany ekran. Tematyka recyklingu szkła jest powszechnie znana i poruszana w publikacjach naukowych. W literaturze spotykamy recykling odpadów szyb samochodowych, czy sodowo-wapniowego szkła z kontenerów.

Z artykułu P. Sikory, E. Horszczaruk, T. Rucińskiej pt. „*The effect of nanosilica and titanium dioxide on the mechanical and self-cleaning properties of waste-glass cement mortar*”, *Procedia Engineering* 108:2015 s. 146 – 153 znane są betony, w których  
20 zastąpienie piasku kwarcowego barwną stłuczką szklaną w ilości 25% wagowo w przeliczeniu na masę piasku podwyższa wytrzymałość na zginanie o 10% w stosunku do betonu referencyjnego.

Z artykułu Ali A. Aliabdo, Abd Elmoaty M. Abd Elmoaty, Ahmed Y. Aboshama  
25 pt. „*Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete*”, *Constr. Build. Mater* 124:2016 s. 866 - 877 znane są betony, w których zastąpiono cement stłuczką szklaną w ilości 10%. Otrzymano betony, których wytrzymałość na ściskanie wyniosła 30 MPa, wytrzymałość na rozciąganie - 4 MPa i gęstość wzrosła o około 9,0%, zmniejszyła się absorpcja betonu średnio o 16,0%.

30 Z badań V. Corinaldesi, A. Nardinocchi i J. Donnini pt. „*Reuse of recycled glass in mortar manufacturing*”, *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 2016 (doi.org/10.1080/19648189.2016.1246695) wynika, że wytrzymałość na ściskanie betonu, w którym zastąpiono piasek kwarcowy stłuczką szklaną w ilości 50% jest porównywalna do betonu referencyjnego.

W pracy Ł. Gólek i E. Kapelusznia pt. „Zastosowanie stłuczki szklanej i popiołów fluidalnych do produkcji spoiw”, przedstawiono wyniki badań zaczynów ze spoiw będących mieszaninami popiołów fluidalnych oraz mielonej stłuczki szklanej. Mieszaniny popiołów z mieloną stłuczką hydratyzują i wykazują przyrosty wytrzymałości.

5 Z opisów zgłoszeń patentowych nr MX2014011572 (A), KR20140003963 (A), MY128365 (A), HU1100119 (A2) znane są sposoby wytwarzania betonów ze stłuczką lub włóknami szklanymi. Pył szklany z monitorów zastosowano w ilości 20% w stosunku do masy piasku do produkcji betonu o wysokiej trwałości, co opisano w opisie patentowym nr KR101084279 (B2).

10 W przedstawionym stanie techniki stosowano wyłącznie domieszki lub dodatku stłuczki szklanej.

Jak opisano w artykule naukowym Chrzanowski M.M. i inni pt. „Fotoporządkowanie - nowa ważna technologia w produkcji elektrooptycznych przetworników ciekłokrystalicznych”, Polimery 58, 2013, 7-8, str. 569-581 składnikami  
15 odpadów ciekłokrystalicznych oprócz krzemionki są ciekłe kryształy *p*-azoksyanizolu - PAA, które są napyłane próżniowo związkami nieorganicznymi. W wyświetlaczach ciekłokrystalicznych stosuje się kilkadziesiąt różnych substancji wykorzystywanych do porządkowania ciekłego kryształu: powłoki polimerowe, surfaktanty i związki silanowe, lecytynę, celulozę, chlorosilany, substancje organiczne jak  
20 poliamidy, poliimid. Substancje organiczne to m.in.: cis-trans azozwiązki najczęściej pochodne azobenzenu, pochodne stilbenu lub cynamonianów, poliestry, celuloza, octan celulozy, nylon, poliamidy, lecytyna, polialkohol winylowy, żywice epoksydowe i akrylowe, kwas stearynowy, organosilany i inne. Do substancji nieorganicznych zalicza się: warstwy polimerowe, fluorek magnezu, diament, glin, węgiel krzemu, tlenki: krzemu,  
25 glinu, indu, magnezu, cyrkonu, wanadu. Zamiast podłoży szklanych, coraz częściej zamiennie stosuje się giętkie podłoża z materiałów organicznych np. PES polieterosulfon. Nie obserwuje się występowania związków toksycznych tj. ołowiu, rtęci, jedynie śladowe, dopuszczalne ilości fosforu i tytanu.

Istotą betonu wysokiej wytrzymałości zawierającego cement portlandzki, popioły lotne, kruszywo żwirowe, piasek, domieszki superplastyfikatora na bazie polikarboksylatów, bezchlorkowej domieszki plastyfikatora, domieszki napowietrzającej na bazie niejonowych surfaktantów, domieszki hydrofobizującej, wody, według

5 wynalazku, jest to, że składa się z:

- cementu portlandzkiego w ilości od 340 do 380 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 358 kg/m<sup>3</sup>;
- popiołów lotnych w ilości od 38 do 102 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 53 kg/m<sup>3</sup>;
- kruszywa żwirowego korzystnie o frakcji 2/8 mm w ilości od 907 do 1109 kg/m<sup>3</sup>,  
korzystnie 1033 kg/m<sup>3</sup>;
- 10 – piasku kwarcowego korzystnie o frakcji 0,25/2 mm w ilości od 739 do 1036 kg/m<sup>3</sup>,  
korzystnie 893 kg/m<sup>3</sup>;
- domieszki superplastyfikatora na bazie polikarboksylatów w ilości od 1,02 do  
5,70 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 2,877 kg/m<sup>3</sup>;
- bezchlorkowej domieszki plastyfikatora w ilości od 0,68 do 2,459 kg/m<sup>3</sup>,  
15 korzystnie 2,261 kg/m<sup>3</sup>;
- domieszki napowietrzającej na bazie niejonowych surfaktantów w ilości od 0,021  
do 0,076 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 0,045 kg/m<sup>3</sup>;
- domieszki hydrofobizującej w ilości od 1,7 do 5,67 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 2,055 kg/m<sup>3</sup>;
- wody wodociągowej w ilości od 102 do 144 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 122 kg/m<sup>3</sup>,
- 20 – odpadu ciekłokrystalicznego w ilości od 1,7 do 11,4 kg/m<sup>3</sup>, korzystnie 3,58 kg/m<sup>3</sup>.

Korzystnie cementem portlandzkim jest cement portlandzki CEM I 42,5 R oraz domieszką hydrofobizującą jest domieszką z grupy silanów.

Beton, będący przedmiotem wynalazku oprócz bardzo dobrych parametrów mechanicznych charakteryzuje się małą nasiąkliwością, wysokim stopniem

25 wodoszczelności i mrozoodporności, wymaganymi w przypadku stosowania betonu w niekorzystnych, wyższych klasach ekspozycji. Właściwości osiągnięto mimo zastosowania domieszki z odpadu ciekłokrystalicznego. Jest to niezwykle istotne ze względu na aspekt ekologiczny związany z utylizacją odpadu.

We wszystkich przykładach wynalazku zastosowano cementy w ilościach

30 przekraczających 340 kg/1m<sup>3</sup> objętości betonu, użyto kombinacji czterech domieszek chemicznych, w tym efektywnej domieszki napowietrzającej poprawiającej mrozoodporność betonu. Zastosowano odpad ciekłokrystaliczny, w którego skład wchodzi przede wszystkim krzem, polieterosulfon, poliamid, ciekłe kryształy *p*-azoksyanizolu.

## Przykład 1

Beton o wysokiej wytrzymałości z odpadem ciekłokrystalicznym został sporządzony według następującej receptury:

- cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R firmy CEMEX w ilości  $340 \text{ kg/m}^3$ ;
- 5 – popiołów lotnych wytworzonych ze spalania węgla kamiennego w ilości  $102 \text{ kg/m}^3$ ;
- kruszywa żwirowego o frakcji 2/8 mm w ilości  $907 \text{ kg/m}^3$ ;
- piasku kwarcowego o frakcji 0,25/2 mm w ilości  $1036 \text{ kg/m}^3$ ;
- domieszki superplastyfikatora Stachement 2750 na bazie polikarboksylatów w ilości  $1,02 \text{ kg/m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- 10 – bezchlorkowej domieszki plastyfikatora Elementan w ilości  $0,68 \text{ kg/m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- domieszki napowietrzającej Microporan HS na bazie niejonowych surfaktantów w ilości  $0,021 \text{ kg/m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- domieszki hydrofobizującej Hydrofob K w postaci silanów w ilości  $1,7 \text{ kg/m}^3$
- 15 wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- wody wodociągowej w ilości  $102 \text{ kg/m}^3$ ;
- odpadu ciekłokrystalicznego LCD z Polskiej Korporacji Recyklingowej Sp. z o.o. w Lublinie w ilości  $1,7 \text{ kg/m}^3$ .

Dominującym składnikiem LCD jest tlenek krzemu  $\text{SiO}_2$  w ilości 24,635% wag. (tab. 1). Drugim pod względem zawartości jest tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , którego ilość wynosi około 5,096% wag., następnie tlenek wapnia  $\text{CaO}$  - 2,677% wag. W podrzędnych ilościach występują tlenki arsenu, cynku, strontu, baru, fosforu, potasu, żelaza, tytanu, miedzi, indu. W matrycy LCD odnotowano obecność węglowodorów (organiczne połączenia węgla), których zawartość wynosi 65,116% wag. Zmielone fragmenty matryc LCD cechuje ostrokrawędzisty, nieregularny kształt, na którym widać charakterystyczne dla tego typu faz krystalicznych powierzchnie muszlowego przełamania. Elementy matryc wykazują silnie zróżnicowany rozkład wielkości ziaren. Występują ziarna o średnicy do 2 mm, obok których są drobniejsze o wymiarach od 20 - 100  $\mu\text{m}$  oraz od 300 do 500  $\mu\text{m}$ . Skład mineralny odpadu analizowano metodą proszkową przeprowadzoną na frakcji

25

30 materiału drobniejszego niż 75  $\mu\text{m}$ . Analiza wykazała, że dominującym składnikiem jest krzemionka bezpostaciowa  $\text{SiO}_2$ .

Próbki sześciennie o wymiarach 150×150×150 mm i prostopadłościennie o wymiarach 100×100×500 mm formowano bezpośrednio po wymieszaniu składników betonu. Po upływie 28 dni wykonano badania cech fizycznych i mechanicznych betonu, których wyniki podano w tabeli 2. W tabeli 3 podano wyniki badań wymywalności metali ciężkich wg normy PN-EN 12457-4:2006.

#### Przykład 2

Beton o wysokiej wytrzymałości z odpadem ciekłokrystalicznym został sporządzony według następującej receptury:

- 10 – cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R firmy CEMEX w ilości 358 kg/m<sup>3</sup>;
- popiołów lotnych wytworzonych ze spalania węgla kamiennego w ilości 53 kg/m<sup>3</sup>;
- kruszywa żwirowego o frakcji 2/8 mm w ilości 1033 kg/m<sup>3</sup>;
- piasku kwarcowego o frakcji 0,25/2 mm w ilości 893 kg/m<sup>3</sup>;
- domieszki superplastyfikatora Stachement 2750 na bazie polikarboksylatów w ilości 15 2,877 kg/m<sup>3</sup> wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- bezchlorkowej domieszki plastyfikatora Elementan w ilości 2,261 kg/m<sup>3</sup> wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- domieszki napowietrzającej Microporan HS na bazie niejonowych surfaktantów w ilości 0,045 kg/m<sup>3</sup> wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- 20 – domieszki hydrofobizującej Hydrofob K w postaci silanów w ilości 2,055 kg/m<sup>3</sup> wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- wody wodociągowej w ilości 122 kg/m<sup>3</sup>;
- odpadu ciekłokrystalicznego LCD z Polskiej Korporacji Recyklingowej Sp. z o.o. w Lublinie w ilości 3,58 kg/m<sup>3</sup>.

25 Dominującym składnikiem LCD jest tlenek krzemu SiO<sub>2</sub> w ilości 24,635% wag. (tab. 1). Drugim pod względem zawartości jest tlenek glinu, którego ilość wynosi około 5,096% wag., następnie tlenek wapnia - 2,677% wag. W podrzędnych ilościach występują tlenki arsenu, cynku, strontu, baru, fosforu, potasu, żelaza, tytanu, miedzi, indu. W matrycy LCD odnotowano obecność węglowodorów (organiczne połączenia węgla), których 30 zawartość wynosi 65,116% wag. Zmielone fragmenty matrycy LCD cechuje ostrokrawędzisty, nieregularny kształt, na którym widać charakterystyczne dla tego typu faz krystalicznych powierzchnie muszlowego przełamania. Elementy matrycy wykazują silnie zróżnicowany rozkład wielkości ziaren. Występują ziarna o średnicy do 2 mm, obok których są drobniejsze o wymiarach od 20 - 100 μm oraz od 300 do 500 μm. Skład

mineralny odpadu analizowano metodą proszkową przeprowadzoną na frakcji materiału drobniejszego niż 75  $\mu\text{m}$ . Analiza wykazała, że dominującym składnikiem jest krzemionka bezpostaciowa  $\text{SiO}_2$ .

5           Próbki sześciennie o wymiarach 150×150×150 mm i prostopadłościenne o wymiarach 100×100×500 mm formowano bezpośrednio po wymieszaniu składników betonu. Po upływie 28 dni wykonano badania cech fizycznych i mechanicznych betonu, których wyniki podano w tabeli 2. W tabeli 3 podano wyniki badań wymywalności metali ciężkich wg normy PN-EN 12457-4:2006.

10

### Przykład 3

Beton o wysokiej wytrzymałości z odpadem ciekłokrystalicznym został sporządzony według następującej receptury:

- cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R firmy CEMEX w ilości 380  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- 15 – popiołów lotnych wytworzonych ze spalania węgla kamiennego w ilości 38  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- kruszywa żwirowego o frakcji 2/8 mm w ilości 1109  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- piasku kwarcowego o frakcji 0,25/2 mm w ilości 739  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- domieszki superplastyfikatora Stachement 2750 na bazie polikarboksylatów w ilości 5,70  $\text{kg}/\text{m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- 20 – bezchlorkowej domieszki plastyfikatora Elementan w ilości 2,459  $\text{kg}/\text{m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- domieszki napowietrzającej Microporan HS na bazie niejonowych surfaktantów w ilości 0,076  $\text{kg}/\text{m}^3$  wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- domieszki hydrofobizującej Hydrofob K w postaci silanów w ilości 5,67  $\text{kg}/\text{m}^3$
- 25 wyprodukowanej przez STACHEMA Polska Spółka z o.o.;
- wody wodociągowej w ilości 144  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;
- odpadu ciekłokrystalicznego LCD z Polskiej Korporacji Recyklingowej Sp. z o.o. w Lublinie w ilości 11,4  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

30           Dominującym składnikiem LCD jest tlenek krzemu  $\text{SiO}_2$  w ilości 24,635% wag. (tab. 1). Drugim pod względem zawartości jest tlenek glinu, którego ilość wynosi około 5,096% wag., następnie tlenek wapnia - 2,677% wag. W podrzędnych ilościach występują tlenki arsenu, cynku, strontu, baru, fosforu, potasu, żelaza, tytanu, miedzi, indu. W matrycy LCD odnotowano obecność węglowodorów (organiczne połączenia węgla), których zawartość wynosi 65,116% wag. Zmielone fragmenty matrycy LCD

cehuje ostrokrawędzisty, nieregularny kształt, na którym widać charakterystyczne dla tego typu faz krystalicznych powierzchnie muszlowego przełamania. Elementy matrycy wykazują silnie zróżnicowany rozkład wielkości ziaren. Występują ziarna o średnicy do 2 mm, obok których są drobniejsze o wymiarach od 20 - 100  $\mu\text{m}$  oraz od 300 do 500  $\mu\text{m}$ .

- 5 Skład mineralny odpadu analizowano metodą proszkową przeprowadzoną na frakcji materiału drobniejszego niż 75  $\mu\text{m}$ . Analiza wykazała, że dominującym składnikiem jest krzemionka bezpostaciowa  $\text{SiO}_2$ .

- 10 Próbkę sześcienną o wymiarach 150×150×150 mm i prostopadłościenną o wymiarach 100×100×500 mm formowano bezpośrednio po wymieszaniu składników betonu. Po upływie 28 dni wykonano badania cech fizycznych i mechanicznych betonu, których wyniki podano w tabeli 2. W tabeli 3 podano wyniki badań wymywalności metali ciężkich wg normy PN-EN 12457-4:2006.

RZECZNIK PATENTOWY  
*Maciej Nowicki*  
mgr inż. Maciej Nowicki  
Nr wp. 3476

Tabela 1

Skład chemiczny matrycy ciekłokrystalicznej LCD

Składnik	Stężenie
SiO <sub>2</sub> , %	24,635
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	5,096
MgO, %	0,535
CaO, %	2,677
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,075
Cl, %	0,038
K <sub>2</sub> O, %	0,026
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,048
Zn, %	0,018
As, %	0,165
Sr, %	0,99
Zr, %	0,256
Ag, %	0,047
Sn, %	0,018
Sb, %	0,032
Ba, %	0,214
CH <sub>2</sub> , %	65,116
Ti, %	0,0046
Cu, %	0,0043
I, %	0,0048

Tabela 2

Właściwości świeżej mieszanki betonowej oraz stwardniałych betonów

Właściwości	Rodzaj betonu		
	Przykład 1	Przykład 2	Przykład 3
Właściwości świeżej mieszanki betonowej			
Zawartość powietrza, %	5,5	6,1	6,8
Właściwości fizyczne betonu			
Gęstość objętościowa, kg/m <sup>3</sup>	2254	2276	2297
Nasiąkliwość wagowa, %	4,9	4,9	4,8
Wodoszczelność wg PN-B-06250:1988	stopień wodoszczelności W8		
Właściwości mechaniczne betonu			
Wytrzymałość na ściskanie $f_{cm,cube\#150}$ po 28 dniach, MPa	64,1	65,0	66,4
Klasa betonu	C50/60	C50/60	C50/60
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, MPa	7,16	7,85	7,92
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu, MPa	3,87	4,15	4,41
Mrozoodporność wg PN-B-06250:1988	stopień mrozoodporności F150		

Tabela 3

Wartości stężeń metali obecnych w matrycy LCD (ppm) oraz wartości dopuszczalne

Składnik	Stężenie (ppm)	Wartość dopuszczalna*	Wartość dopuszczalna**
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005	< 3,0	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,000007	<1	-
Cl	0,000003	<0,4	-
K <sub>2</sub> O	0,000002	<80	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000005	<10,0	-
Zn	0,000002	<2,0	-
As	0,000016	<0,1	<20
Ag	0,000005	<0,1	-
Sn	0,0000018	<1	<20
Ba	0,00002	<2	<200
CH <sub>2</sub>	0,00065		<0,1
Ti	0,0000004	<1,0	
Cu	0,0000004	<0,5	<30

\*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wody i lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U.06 nr 137, poz. 984).

\*\*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 2002 nr 165, poz. 1359.