

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

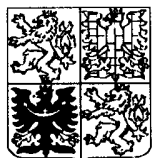
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2960-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 09. 97**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 04 B	11/00
C 04 B	11/26
B 09 B	3/00
A 62 D	3/00

(71) Přihlášovatel:

QUAIL INGENIERING SPOL. S R. O., České
Budějovice, CZ;

(72) Původce:

Křepelka Jan ing., České Budějovice, CZ;
Kapr Václav ing., Hluboká nad Vltavou, CZ;
Kadlec Jiří ing., České Budějovice, CZ;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Pojivá směs na bázi krystalického síranu
hlinitoamonného, vhodná pro stavební
účely a pro rekultivační práce,
a její použití**

(57) Anotace:

Pojivová směs na bázi krystalického síranu
hlinitoamonného se připravuje smísením
krystalické formy síranu hlinitoamonného s
vápennou složkou a následujícím zráním
směsi po dobu 1 až 150 dnů. Výsledná směs
po zvlhčení vodou, s výhodou solnou odpadní
vodou, zatuhne a lze ji použít ve stavebnictví a
k rekultivačním pracem, zejména k výrobě
stavebních prvků nebo rekultivaci odkališť.

CZ 2960-97 A3

Pojivá směs na bázi krystalického síranu hlinitoamonného, vhodná pro stavební účely a pro rekultivační práce, a její použití

Oblast techniky

Vynález se týká pojivé směsi vyrobené z krystalické formy síranu hlinitoamonného (kamence hlinitoamonného) a z vápenné složky, zejména z produktu odsíření spalných plynů polosuchou vápennou metodou, a jejího použití ve stavebnictví a k rekultivaci starých skládek, zejména odkališť po uranové činnosti.

Dosavadní stav techniky

Kamenec hlinitoamonný (dále kamenec) je krystalická forma síranu hlinitého a amonného krystalující s 12 molekulami vody. V průmyslovém množství není tato forma běžně vyráběna vzhledem k tomu, že pro ni není praktické využití. Při sanaci ložisek podzemního vyluhování uranových rud je krystalická forma tohoto typu kamence produkována v množstvích mnoha tisíc tun za rok.

Jsou známy způsoby zpracování kamence na řadu materiálů následně použitelných jako druhotné suroviny pro výrobu primárního aluminia nebo využitelné v keramickém průmyslu. Nevýhodou těchto způsobů jsou vysoké investiční a provozní náklady, v důsledku kterých pak nemůže výsledný produkt konkurovat klasickým výrobkům vyráběným za použití standardních surovin. Tyto způsoby zpracování kamence rovněž

nezaručují rovnoměrný odbyt veškerého nebo alespoň podstatného množství kamence produkovaného ve velkém množství.

Jsou rovněž známy způsoby zpracování kamence na roztoky síranu hlinitého využitelné pro koagulaci vod. Rovněž tyto způsoby nazajišťují odbyt veškerého vyprodukovaného množství kamence.

Dále jsou známy postupy využívající kamenec pro výrobu hlinitanových cementů a cementů jiných typů. Nevýhodou těchto postupů je nutnost vysokoteplotní úpravy kamence (tedy značná energetická náročnost), při které se uvolňuje oxid siřičitý, jenž je nutno z odpadních plynů nákladnými způsoby odstraňovat. Kromě toho ani tyto postupy nezaručují operativní odběr veškerého vyprodukovaného množství kamence.

Je rovněž znám způsob zpracování kamence na rekultivační materiály dále využitelné k biologické a technické rekultivaci odkališť a jiných podobných úložišť odpadních látek. Nevýhodou tohoto způsobu je nutnost mísit kamenec s několika přídatnými složkami, což vede k vysokému nárůstu objemu výsledného materiálu použitelného k rekultivaci. Tím se zvyšují jak výrobní náklady tak i náklady na dopravu a snižuje operativnost odběru.

Podstata vynálezu

Nevýhody a nedostatky shora popsaných známých postupů nemá popisovaný vynález, jehož předmětem je pojivý materiál na bázi kamence a použití tohoto materiálu pro stavební účely a rekultivační práce.

V souladu s tím tedy vynález popisuje pojivou směs na bázi krystalického síranu hlinitoamonného, vhodnou pro

stavební účely a pro rekultivační práce, vznikající smísením výchozích komponent a zráním směsi, která se připravuje tak, že se smísí 1 hmotnostní díl krystalické formy síranu hlinitoamonného s 0,5 až 3 hmotnostními díly vápenné složky, přičemž vzájemný poměr obou komponent se volí tak, že vodný výluh získané směsi má pH v rozmezí 6,5 až 8,5, a výsledná směs se nechá 1 až 150 dnů zrát.

Jako vápenná složka se s výhodou používá odpadní produkt odsíření spalných plynů vápennou polosuchou metodou. K danému účelu je však možno použít i komerční formy vápenného hydrátu nebo směsi vápenného hydrátu, vápenných odprašků a jemně mleté formy vápence s vápennými produkty odsíření.

Mísení výchozích látek se provádí v zařízeních běžného typu, bez přídavku vody. Po záměsu ve směsi probíhají hydratační reakce a metamorfosa složek přítomných ve výchozích látkách, což se projevuje mírným vzestupem teploty na 35 až 40 °C a mírným únikem čpavku. Výsledná směs je jemně granulovaná a bezprašná a obsahuje alumo-vápenné zmineralizované formy typu etringitu jednak obsahující složku síranů a jednak vykazující schopnost složku síranů pevně vázat. Bylo zjištěno, že výsledná pojivá směs obsahující vysoké procento vápníku neuvolňuje přítomnou složku amoniaku z kamence v rozhodujícím množství, není-li dále zavlhčena do pastovité formy.

Bylo rovněž zjištěno, že pro výrobu pojivé směsi podle vynálezu je možno s výhodou použít i nerafinovanou formu kamence při zachování kvality výsledné směsi, což výrazně snižuje provozní náklady na jeho produkci.

Předmětem vynálezu je rovněž použití shora uvedené pojivé směsi pro stavební účely a rekultivační práce, které se provádí tak, že se granulovaná sypká směs zavlhčí vodou, čímž dojde k jejímu zatuhnutí, které umožňuje výše zmíněné

použití pojivé směsi podle vynálezu. Toto zatuhnutí není provázeno zvýšením teploty a vzniká při něm stavební či rekultivační materiál o vysokém stupni pevnosti v tlaku. Zatuhnutý materiál vykazuje vysoký stupeň vodovzdornosti a velmi nízkou vodopropustnost. Rovněž bylo zjištěno, že připraví-li se směs kamence a vápenaté složky shora popsaným postupem a nechá-li se tato směs vyzrát 30 až 100 dnů při teplotě místnosti, neuvolňuje se z výsledného materiálu ve významnějším množství složka amoniaku ani po následném zavlhčení vodou. Vyluhovací testy pak dokládají i nevýznamné vyluhování složky amoniaku ze zatuhlé formy.

K zavlhčování směsi je možno s výhodou použít i vodu s obsahem složky síranů, popřípadě odpadní solné vody z rekultivovaných objektů, které by jinak bylo nutno s vysokými náklady likvidovat jinými způsoby.

Pro výrobu jak stavebních tak rekultivačních materiálů je možno používat buď samotnou pojivou směs podle vynálezu nebo tuto směs mísit s dalšími materiály jako jsou popílek z čištění spalných plynů, čistiřenské kaly, koagulační kaly, písek, škvára a podobné stavební materiály nebo jejich směsi.

Pro účely výroby stavebních hmot se zvláště osvědčují popílek z čištění spalných plynů, písek, škvára, recyklovaný stavební materiál atd., které se k pojivé směsi přidávají v poměru 1 díl pojivé směsi k 0,5 až 5 dílům shora uvedeného aditiva nebo směsi těchto aditiv. Poměry složek a typ aditiva se řídí konečnou aplikací a lze je měnit v širokém rozmezí libovolně.

Pro účely výroby rekultivačních materiálů se pak zvláště osvědčují popílek ze spalování pevných paliv, kaly z čištění komunálních vod, koagulační kaly, drcené a recyklované kamenivo, písek a škvára, které se s výhodou používají v hmotnostním poměru 30 % pojivé směsi k 70 % shora uvedených materiálů, které se aplikují buď samostatně nebo ve formě

libovolné směsi podle účelu použití výsledného materiálu

Materiály vyrobené za použití pojivé směsi podle vynálezu mají mimo přednosti uvedené výše i nízkou objemovou hmotnost, což je zvláště výhodné pro jejich aplikaci k rekultivacím starých ekologických zátěží, zejména pro rekultivaci odkališť.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do míchačky na beton se předloží 11 kg krystalické formy kamence o složení $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a za míchání se postupně přidává produkt z vápenné polosuché metody odsíření spalných plynů o složení (v hmotnostních %):

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6,0 - 15,0
--------------------------	------------

CaCO_3	10,0 - 16,0
-----------------	-------------

$\text{CaSO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	3,0 - 4,0
--	-----------

$\text{CaSO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	35,0 - 45
--	-----------

Tento produkt se přidává tak dlouho, až vzorek vodného výluhu směsi odebrané ze záměsového zařízení vykazuje pH 7,4. Celkem se přidá 22 kg produktu odsíření; doba míchání činí 35 minut. Získá se celkem 33 kg granulované bezprašné sypké směsi. Při míchání se směs zahřívá na teplotu 35 °C, přičemž z míchacího zařízení mírně uniká čpavek, který se odsává vzduchotechnickým zařízením.

Získaná směs se uskladní tak, aby nebyla zvlhčována

dešti. Ze směsi po dobu skladování jemně čpí čpavek. Po 14 dnech je únik čpavku již neznatelný. Směs se skladuje 70 dnů a po této době se 1 kg směsi smísí s 307 ml technologické odpadní vody po uranové činnosti obsahující 10 g/l Na_2SO_4 , 0,410 g/l NH_3 a 0,4 g/l Mn za vzniku produktu pastovité konzistence, který po 72 hodinách zatuhne do pevné formy nerozpustné ve vodě, a to ani v technologické vodě z kalojemu po uranové činnosti. Při přípravě zvlhlé směsi nebyl pozorován žádný znatelný únik čpavku. Po 60denním tuhnutí vykazuje výsledný materiál pevnost v tlaku 4,2 MPa.

Příklad 2

Postupuje se analogickým způsobem jako v příkladu 1 s tím, že se z 20 kg bezprašné suché směsi za použití 6,0 l solné odpadní technologické vody z kalojemu po uranové činnosti vyrobí zvlhčený materiál, z něhož se část vytvaruje do formy zkušební kostky o rozměrech 138,3 mm x 144,5 mm x 150 mm. Po tuhnutí trvajícím 61 den se kostka podrobí standardnímu testu na pevnost v tlaku. Podle tohoto testu vykazuje kostka průměrnou pevnost v tlaku 4,0 MPa. Objemová hmotnost materiálu činí podle provedeného měření 1180 kg/m³.

Příklad 3

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 se vyrobí zvlhčený rekultivační materiál, který se nechá 100 dnů tuhnout. Po této době se výsledný zatuhlý materiál podrobí standardnímu vyluhovacímu testu. Ve výluhu bylo nalezeno 0,11g NH_3 /l, 1,3 g SO_4 /l a 0,2 mg Al/l. pH výluhu je 7,2. Bylo zjištěno, že získaný materiál ani po následujících 130 dnech vyluhování nejeví známky rozpadání v důsledku účinků solné odpadní vody z kalojemu po uranové činnosti, která

obsahuje 15 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{l}$.

Příklad 4

Postupem podle příkladu 1 bylo ~~v~~^yrobeno celkem 5 t směsi. Tato směs byla uložena na volném prostranství a po dobu 100 dnů byla vystavena vlivu povětrnostních podmínek. Po této době bylo zjištěno, že směs nezatuhla, pouze účinkem dešťů a povětrnostních podmínek se vytvořil na povrchu inkrust, který zabraňoval vymývání složek. Znatelný únik čpavku nebyl pozorován, pouze v prvních 20 dnech byl zaznamenán velmi mírný zápach po amoniaku. Po 100 dnech byla směs převezena do prostoru kalojemu po uranové činnosti, který byl rekultivován za použití solidifikovaného popílků, a pomocí čelního nakladače byla promíchána s 5t solidifikovaného popílků s obsahem 24 % vlhkosti, přičemž do záměsu byly přidány 3 m³ solné vody z kalojemu s obsahem 15g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{l}$. Vzniklá plastická směs byla uložena na vrstvu technické rekultivace nad hladinou technické vody v kalojemu, kde za 75 hodin zatuhla do pojezdové pevnosti. Po 75 hodinách byl odebrán vzorek pro standardní vyluhovací test podle NV č. 513/92 Sb. Výsledky vyluhovacího testu splňovaly hodnoty pro zařazení výluhu do třídy nižší než II.b, což vyhovuje pro použití tohoto materiálu pro rekultivaci objektů odkališť po uranové činnosti.

Průmyslová využitelnost

Pojivá směs podle vynálezu umožňuje zpracování odpadního kamence, popřípadě za použití dalších odpadních materiálů a odpadní vody, přičemž ji lze použít k stavebním účelům a k rekultivačním pracem.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pojivá směs na bázi krystalického síranu hlinitoamonného, vhodná pro stavební účely a pro rekultivační práce, vznikající smísením výchozích komponent a zráním směsi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se smísí 1 hmotnostní díl krystalické formy síranu hlinitoamonného s 0,5 až 3 hmotnostními díly vápenné složky, přičemž vzájemný poměr obou komponent se volí tak, že vodný výluh získané směsi má pH v rozmezí 6,5 až 8,5, a výsledná směs se nechá 1 až 150 dnů zrát.

2. Pojivá směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako vápenná složka k mísení použije produkt z odsíření spalných plynů vápennou polosuchou metodou.

3. Pojivá směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako vápenná složka k mísení použije produkt z odsíření spalných plynů vápennou polosuchou metodou, hydrát vápenatý, odprašek z cementáren a vápenek, odpadní nebo komerční forma jemně mletého vápence nebo směs těchto materiálů.

4. Použití pojivé směsi podle nároku 1, popřípadě v kombinaci s pískem, škvárou nebo recyklovanými stavebními materiály, po zvlhčení 10 až 30 % hmotnostními vody jako pojiva pro stavební účely.

5. Použití pojivé směsi podle nároku 1, popřípadě v kombinaci s popínkem, kaly nebo/a drceným kamenivem, po zvlhčení 10 až 30 % vody k přípravě betonové směsi.