

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.05.2010**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **30.11.2011**
(Věstník č. 48/2011)

(21) Číslo dokumentu:

2010-393

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Brno, CZ

(72) Původce:

Sulovský Petr RNDr. Ph.D., Liberec, CZ

Staněk Theodor RNDr. Ph.D., Brno, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Libor Markes, Grohova 54, Brno, 60200

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Použití cementu se zvýšeným obsahem
fosforu k omezení vyluhovatelnosti toxických
prvků**

(57) Anotace:

Použití cementu s obsahem P_2O_5 přesahujícím 1 % hmotn.,
jakožto pojiva při zhotovování stavebních materiálů nebo
solidifikátů k omezení vyluhovatelnosti toxických prvků z
těchto stavebních materiálů nebo solidifikátů.

CZ 2010 - 393 A3

Použití cementu se zvýšeným obsahem fosforu k omezení vyluhovatelnosti toxických prvků

Oblast techniky

Vynález se týká použití speciálních cementů k omezení vyluhovatelnosti toxických prvků ze stavebních materiálů a ze solidifikátů určených ke skládkování, které obsahují odpadní hmoty se zvýšeným obsahem těchto prvků.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě stavebních hmot na bázi cementu se často používají různé druhotné suroviny a odpady z jiných výroby. Mnohé z těchto materiálů se vyznačují zvýšeným obsahem toxických prvků, jako jsou Pb, Cd, Zn, As, Cr, V, Co, Ni, Se, Sb, Hg aj. Jedná se především o pevné zbytky po spalování fosilních paliv, spalitelných odpadních materiálů a biomasy a dále se jedná o odpadní hmoty z různých průmyslových výrobních procesů, mj. kaly z povrchové úpravy kovů, výroby Al aj. Koncentrace zmíněných prvků v nich mohou dosahovat takové výše, že jejich uvolňováním může být kontaminováno životní prostředí. Pokud uvolnitelnost toxických prvků ze stavební hmoty obsahující průmyslový odpad přesáhne legislativou určené limity, není možno využívat takový odpad jako sekundární surovinu pro výrobu stavebních materiálů, nebo se jeho podíl na složení směsi pro výrobu stavební hmoty musí výrazně snížit. To ovšem negativně ovlivní ekonomiku výroby stavební hmoty zvýšením surovinových nákladů a rovněž se to projeví negativním dopadem na životní prostředí (vyšší těžba primárních surovin, problémy s likvidací takových odpadů, dodatečné náklady na jejich ukládání).

Průmyslové odpadní materiály, které není možno v důsledku příliš vysokých obsahů toxických komponent použít jako sekundární suroviny, jsou zařazeny mezi nebezpečné či zvláště nebezpečné odpady. U odpadů těchto kategorií se provádí jejich likvidace solidifikací / stabilizací smísením s pojivem, které má zaručit vznik pevné hmoty, formovatelné tak, aby ji bylo možno ukládat na úložištích k tomu určených, a nedocházelo při tom k většímu úniku toxických prvků do životního prostředí. Jako pojivo bývá při solidifikaci využíván portlandský cement a/nebo vápno. Použití těchto běžných pojiv však nezaručuje u materiálů s vyššími obsahy toxických prvků takové snížení vychovatelnosti, aby bylo možno stavební hmotu využít v souladu s platnými hygienickými předpisy, resp. solidifikát ukládat na skládky

ostatního odpadu, což zvyšuje náklady na jeho skládkování.

Vynález si klade za úkol umožnit výrobu stavebních hmot s využitím odpadních produktů se zvýšeným obsahem toxických prvků a zvýšit účinnost jejich imobilizace v solidifikátech / stabilizátech.

Podstata vynálezu

Uvedený úkol se řeší použitím cementu s obsahem P_2O_5 přesahujícím 1 % hmotn. jakožto pojiva při zhotovování stavebních materiálů nebo solidifikátů k omezení vyluhovatelnosti toxických prvků z těchto stavebních materiálů nebo solidifikátů.

Pojivem může být cement obsahující dikalcium silikát, do jehož struktury byl zabudován P_2O_5 při výpalu slínku v koncentraci 2 až 7 % hmotn.

Pojivem může být cement obsahující trikalcium silikát, do jehož struktury byl zabudován P_2O_5 při výpalu slínku v koncentraci 0,5 až 2,5 % hmotn.

Pojivem může být též cement, k vypálení jehož slínku byla užita masokostní moučka a který obsahuje 1 až 10 % P_2O_5 .

Dále může být pojivem cement připravený semletím slínku a popela z masokostní moučky, přičemž obsah popela v cementu tvoří až 50 % hmotn.

Vynález využívá skutečnosti, že analogy apatitu, v nichž byla část iontů vápníku a/nebo fosforečných iontů nahrazena jinými ionty, jsou v rozsahu hodnot pH, které připadají v úvahu v materiálech na bázi portlandského cementu i v jejich bezprostředním okolí, nerozpustné. Experimentálně bylo prokázáno, že ve vodném prostředí (např. půdní roztok) dochází v přítomnosti apatitu k iontové výměně, při níž ionty kovů jako Pb, Zn či Cd nahrazují ionty Ca^{2+} ve struktuře apatitu. Podobným způsobem může docházet i k výměně aniontů – fosfátové ionty mohou být nahrazeny arzeničnanovými, seleničnanovými či vanadičnanovými. Navrhovaný způsob imobilizace toxických prvků jednak umožňuje významně snížit vyluhovatelnost prvků tvořících oxyanionty, které ani v alkalickém prostředí betonu nevytvářejí nerozpustné sloučeniny, a navíc využívá zvýšenou účinnost fixace těchto prvků i toxických prvků vytvářejících kationty, k níž dochází v důsledku rovnoměrného rozložení fixující substance (fosforečnanových iontů) v celé hmotě výrobku (stavebního prvku, solidifikátu) a také v důsledku malých rozměrů vysrážených fosfátů, které zvětšují

reakční povrch pro pozdější sorpci toxických prvků.

Pokusy původců ukázaly, že shodně fungují i nerozpustné fosfáty vzniklé precipitací z fosforečnanových iontů uvolněných hydratací di- a trikalciem silikátů, do jejichž struktury byl P_2O_5 zabudován při výpalu slínku - viz příklad 1.

Nabízí se námitka, že obsah P_2O_5 ve slínku překračující 0,5 % hmotn. negativně ovlivňuje fázové složení slínku a tím i kvalitu cementu a při obsahu 4,5 % hmotn. již zcela blokuje tvorbu alitu. Nicméně ve spisu SK 5092-2008 se navrhuje způsob výroby slínku s obsahem P_2O_5 až 3,5 % hmotn a ve spisu CZ 2010-83 s obsahem P_2O_5 výrazně překračujícím uvedené hodnoty, aniž by to podstatněji ovlivnilo kvalitu cementu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ze vzorku bílého slínku s obsahem 3,07 hmotn. % P_2O_5 byl připraven namletím cement (CEM A-3P) se stejným obsahem regulátoru tuhnutí a s přibližně stejným měrným povrchem, jako referenční CEM I 52,5N. Tyto cementy byly smíchány v poměru 1 : 1 s elektrárenským popílkem vyznačujícím se zvýšenými obsahy toxických prvků. Po přidání záměsové vody v množství nutném k dosažení potřebné plasticity byla z takto vzniklých malt vytvořena zkušební tělesa, po odformování umístěná do vlhkého prostředí (teplota 20° C, relativní vlhkost 90%). Po 28 denním zrání byla tělesa podrcena na zrnitost 1 – 10 mm a z tohoto materiálu byly připraveny vodné výluhy podle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Analýza výluhů ukázala, že vyluhovatelnost většiny sledovaných toxických prvků výrazně poklesla oproti vyluhovatelnosti malty z referenčního cementu CEM I 52,5N, a to jak u prvků tvořících kationty (u Pb a Zn dvacetkrát), tak u oxyanionty tvořících prvků (As, Cr, Sb, V – v průměru třikrát) – viz Tab. 1:

Prvek	Obsah prvku ve výluhu		Vyluhovatelnost malty z cementu se 3 % P_2O_5 v % vyluhovatelnosti malty z CEM I 52,5N
	CEM I 52,5N + popílek	CEM A-3P+ popílek	
	(mg/l)	(mg/l)	(%)

21.05.10

As	20,4	5,8	28
Co	0,11	0,07	64
Cr	210,6	88,4	42
Cu	3,4	1,8	53
Hg	0,7	0,3	43
Pb	39,2	2,3	6
Sb	2,02	0,92	46
Se	79,5	56,6	71
V	603,1	200,6	33
Zn	62,9	2,3	4

Příklad 2

Ze vzorku portlandského slínku s relikty popela z masokostní moučky, která byla použita jako palivo při jeho výpalu, s celkovým obsahem 7,09 % hmotn P_2O_5 byl připraven namletím s přidavkem regulátoru tuhnutí cement (CEM 7P-MKM). Tento cement byl smíchán v poměru 1 : 1 s elektrárenským popílkem vyznačujícím se zvýšeným obsahem toxických prvků. Po přidání záměsové vody v množství nutném k dosažení potřebné plasticity byla z takto vzniklých malt vytvořena zkušební tělesa, po odformování umístěná do vlhkého prostředí (teplota 20° C, relativní vlhkost 90%). Po 28 denním zrání byla tělesa podrcena na zrnitost 1 – 10 mm a z tohoto materiálu byl připraven vodný výluh podle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Analýza výluhů také ukázala výrazné snížení vyluhovatelnosti u některých sledovaných toxických prvků oproti vyluhovatelnosti malty z referenčního cementu CEM I 52,5N – viz Tab. 2:

Prvek	Obsah prvku ve výluhu		Vyluhovatelnost malty z cementu se 7 % P_2O_5 v % vyluhovatelnosti malty z CEM I 52,5N
	CEM I 52,5N + popílek	CEM 7P-MKM+ popílek	
	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	(%)
As	7,59	0,97	13
Cr	262,8	97,2	37
Cu	1,27	0,37	29
Sb	1,30	0,28	22
V	1,50	0,51	34

PV 2010 - 393
21.05.10

- 5 -

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití cementu s obsahem P_2O_5 přesahujícím 1 % hmotn. jakožto pojiva při zhotovování stavebních materiálů nebo solidifikátů k omezení vyluhovatelnosti toxických prvků z těchto stavebních prvků nebo solidifikátů.
2. Použití cementu podle nároku 1 obsahujícího dikalcium silikát, do jehož struktury byl zabudován P_2O_5 při výpalu slínku v koncentraci 2 až 7 % hmotn.
3. Použití cementu podle nároku 1 obsahujícího trikalcium silikát, do jehož struktury byl zabudován P_2O_5 při výpalu slínku v koncentraci 0,5 až 2,5 % hmotn.
4. Použití cementu podle nároku 1, k vypálení jehož slínku byla užita masokostní moučka a který obsahuje 1 až 10 % P_2O_5 .
5. Použití cementu podle nároku 1 připraveného semletím slínku a popela z masokostní moučky, přičemž obsah popela v cementu tvoří až 50 % hmotn.