

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

35 666

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 7/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2021-39295**
(22) Přihlášeno: **21.10.2021**
(47) Zapsáno: **16.12.2021**

(73) Majitel:
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6,
Lysolaje, CZ
CHEMCOMEX, a.s., Třebíč, Nové Město, CZ
Plzeňská teplotárenská, a.s., Plzeň, Východní
Předměstí, CZ
Pražské služby, a.s., Praha 9, Vysočany, CZ

(72) Původce:
Ing. Michal Šyc, Ph.D., Praha 3, Strašnice, CZ
Ing. Ekaterina Korotenko, Praha 6, Vokovice, CZ
Ing. Lukáš Grič, Ph.D., Beroun, Beroun-Město, CZ
Ing. Tomáš Baloch, Praha 10, Malešice, CZ
Ing. Pavel Drápela, Letkov, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název užitného vzoru:
Záměs a solidifikát popílku

Záměs a solidifikát popílku

Oblast techniky

5

Technické řešení se týká solidifikátu popílku ze zařízení pro energetické využití odpadů. Solidifikát popílku má oproti zdrojovému popílku nižší hmotnost a je vhodný pro skládkování na skládce pro ostatní odpady. Technické řešení rovněž popisuje záměs pro přípravu tohoto solidifikátu.

10

Dosavadní stav techniky

Popílky či pevné zbytky z čištění spalin (APCr) ze zařízení pro energetické využití odpadů jsou spolu se škvárou jedním z pevných zbytků vznikajících při těchto procesech. Produkce popílku je v Evropě odhadována na úrovni cca 2 miliony tun ročně. Tyto pevné zbytky jsou dle Katalogu odpadů klasifikovány jako odpad 19 01 07, 19 01 13 nebo 19 01 14 a většinou mají nebezpečné vlastnosti. V případě APCr nebezpečné vlastnosti jsou většinou způsobeny obsahem rozpustných látek, přítomností těžkých kovů či organických látek zejména z řady persistentních organických polutantů (POPs). Současná environmentální politika Evropy se silně zaměřuje na snižování množství nebezpečných odpadů či odstraňování jejich nebezpečných vlastností pomocí 15
20
25
přepřeracování. V současné době existuje či vyvíjí se řada různých a různě složitých technologických procesů pro nakládání s popílky. Většina těchto procesů kombinuje princip stabilizace a solidifikace, přičemž stabilizace je proces, který mění nebezpečnost složek daného odpadu, a tím také mění kategorii z „nebezpečný odpad“ (N) na kategorii „ostatní odpad“ (O). Následná solidifikace mění především fyzikální vlastnosti, skupenství odpadů.

Jako stabilizační krok se většinou používá kapalinová extrakce/vypírka pomocí vody, kyselin jako je kyselina fosforečná či chlorovodíková, za využití kyselého spalinového kondenzátu či za použití vodného roztoku CO₂, přídavku železnatých iontů apod. Zbytek po stabilizaci je pak většinou solidifikován pomocí cementu a uložen na příslušnou skládku odpadu. Tyto procesy kromě ekonomické náročnosti často vedou i k celkovému nárůstu objemu odpadu uloženého na skládku až o několik desítek procent.

Podstata technického řešení

Předkládané technické řešení poskytuje záměs pro solidifikát popílku a solidifikát popílku, který překonává problémy stavu techniky.

40
45
Záměs pro solidifikát popílku obsahuje 49 až 55 % hmotn. sušiny stabilizovaného popílku, 21 až 24 % hmotn. vody, 17 až 23 % hmotn. portlandského cementu, 4 až 6 % hmotn. geopolymerní složky, kde % hmotn. jsou vztažena na hmotnost směsi sušiny stabilizovaného popílku, vody, portlandského cementu a geopolymerní složky, a dále obsahuje plastifikátor v množství 1 až 2 % hmotn., vztaženo na součet hmotnosti cementu a geopolymerní složky.

50
Solidifikát popílku, vzniklý ztuhnutím záměsi, obsahuje 62 až 71 % hmotn. sušiny stabilizovaného popílku, 21 až 30 % hmotn. portlandského cementu, 5 až 8 % hmotn. geopolymerní složky, kde % hmotn. jsou vztažena na hmotnost směsi sušiny stabilizovaného popílku, portlandského cementu a geopolymerní složky, a dále obsahuje plastifikátor v množství 1 až 2 % hmotn., vztaženo na součet hmotnosti cementu a geopolymerní složky, a popřípadě zbytkovou vodu.

Popílek je typicky tvořen směsí zachyceného úletu ze spalovací komory s alumino-silikátovou maticí a zreagovaným vápenatým sorbentem z mokrého systému čištění spalin (zejména chloridy kovů alkalických zemin a alkalických zemin) o přibližném poměru 1:1. Stabilizovaný popílek je

popílek po podrobení vodní vypírce či vypírce technologickou vodou z prvního stupně mokré vápenné vypírky, tedy po odstranění rozpustných solí.

- 5 Geopolymerní složka (též ji lze nazývat geopolymery) je alkalicky aktivovaný směsný aluminosilikát, jehož složení lze přibližně vyjádřit molárním vzorcem $0,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4\text{SiO}_2 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$.

Portlandským cementem je nejvýhodněji portlandský cement CEM I 42,5R.

- 10 Veškerá voda v solidifikátu je voda obsažená ve stabilizovaném popílku. Stabilizovaný popílek tedy obsahuje uvedenou sušinu a vodu.

Solidifikát popílku podle předkládaného technického řešení se připraví tříkrokovým postupem.

- 15 V prvním kroku se popílek stabilizuje pomocí vodní vypírky či vypírky technologickou vodou z prvního stupně mokré vápenné vypírky pro odstranění obsahu rozpustných solí z popílku. Voda z prvního stupně mokré pračky obsahuje vysoký podíl chloridů, takže spolu s vyextrahovanými rozpustnými solemi, zejména chloridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin z popílku, může být použita pro získávání solí krystalizací za účelem produkce např. posypové soli pro pozemní komunikace. V druhém kroku se vyextrahovaný popílek promyje a odfiltruje na kalolislu.
- 20

Promytý popílek se následně ve třetím kroku solidifikuje smísením s portlandským cementem, geopolymerní složkou a plastifikátorem za tvorby solidifikátu popílku.

- 25 Výsledný solidifikát splňuje kritéria pro uložení na skládku ostatních odpadů dle Vyhlášky č. 273/2021 Sb. bez nárůstu celkové hmotnosti odpadu. Díky tvorbě solidifikátu podle předkládaného technického řešení tedy dochází k reklasifikaci odpadu z nebezpečného na ostatní. Solidifikát splňuje všechny sledované parametry vyluhovatelnosti pro uložení na skládku ostatních odpadů, stejně jako dosahuje velmi dobrých mechanických vlastností.
- 30

Vlivem složení a postupu přípravy dochází k odstranění nebezpečných vlastností odpadu za současného poklesu hmotnosti odpadu uloženého na skládku.

35 Příklad uskutečnění technického řešení

Byly připraveny a otestovány dvě receptury záměsi, jejichž složení je uvedeno níže.

Receptura 1

40

Surovina	Množství [% hmotn.]
Popílek stabilizovaný vodní vypírkou (sušina 70 % hmotn.)	71,17 %
Portlandský cement CEM I 42,5R	22,73 %
Geopolymerní složka	5,68 %
Plastifikátor	0,42 %

Receptura 2

Surovina	Množství [% hmotn.]
Popílek stabilizovaný vodní vypírkou (sušina 70 % hmotn.)	78,35 %
Portlandský cement CEM I 42,5R	17,05 %
Geopolymerní složka	4,29 %
Plastifikátor	0,31 %

V prvním kroku se popílek stabilizuje pomocí vodní vypírky či vypírky technologickou vodou z prvního stupně mokré vápenné vypírky pro odstranění obsahu rozpustných solí z popílku. Použitý extrakční poměr kapaliny vůči pevné složce (L/S) je 2, doba extrakce je 30 minut. Voda z extrakce obsahuje 170 g/l chloridů a lze ji použít jako zdroj pro získávání solanky či technické posypové soli krystalizací. Vyextrahovaný popílek se v druhém kroku promyje vodou při L/S 2, přičemž výsledný filtrát má na konci promytí vodivost pod 100 mS/cm a je odstraněno až 98 % rozpustných solí. Vodu z proplachu je možné použít, jako vodu pro vypírku surového popílku. Celková hmotností redukce popílku v sušině je až 50 %. Vypraný a promytý popílek se na kalolisu odfiltruje, přičemž výsledný obsah vlhkosti je 30 % hmotn.

Stabilizovaný popílek se solidifikuje do pětisložkové záměsi tvořené popílkem, vodou, cementem, plastifikátorem a geopolymerní složkou. Solidifikát se připraví pomocí portlandského cementu CEM I 42,5R s přidávkem geopolymerní složky (geopolymerní složka nahrazuje cement až do 20 %) o vodním součiniteli (voda/(cement+geopolymer); W/C) v rozmezí 0,75 až 1,1. Záměsová voda pochází výhradně ze stabilizovaného popílku.

Příprava záměsi se provádí v závislosti na výsledných reologických vlastnostech záměsi buď pomocí míchačky s nuceným oběhem, nebo ve stacionárním mísiči s radiálním míchadlem. Viskozita záměsi je závislá především na vodním součiniteli W/C. Viskóznější záměsi s rozsahem W/C 0,75 až 0,85 jsou připravovány pomocí míchačky s nuceným oběhem, zatímco méně viskózní záměsi s rozsahem W/C 0,85 až 1,1 jsou připravovány ve stacionárním mísiči s radiálním míchadlem.

Výsledná záměs se z míchačky či mísiče vypouští do požadovaného obalu, např. kontejneru, sudu, nebo přímo na místo skládkování.

V případě potřeby je také možné záměs připravovat přímo ve dvousetlitrovém kovovém sudu pomocí mobilní solidifikační jednotky MOJA společnosti Chemcomex, a.s.

Počátek tuhnutí záměsi je v závislosti na použitém vodním součiniteli 3 až 4 dny (čím vyšší W/C, tím delší je doba tuhnutí). Produkt solidifikace, tj. solidifikát, dosáhne po 14, resp. 60, dnech zrání parametrů uvedených níže.

Pevnost v tlaku se stanovuje dle modifikované normy ČSN EN 196-1 (722100) (Datum účinnosti 1. 11. 2016). Do vzorků není přidáván normalizovaný písek a zhutnění vzorku se provádí pomocí stolice vibrační namísto stolice střešací.

Počátek tuhnutí se stanovuje dle modifikované normy ČSN EN 196-3 (722100) (Datum účinnosti 1. 10. 2017). U záměsi se nestanovuje normální konzistence (neprovádí se její úprava na normální konzistenci).

Dosažené parametry receptury 1

Sledovaný parametr	Dosažená hodnota
Počátek tuhnutí	75 h
Pevnost v tlaku po 14 dnech zrání	6,4 MPa
Pevnost v tlaku po 60 dnech zrání	14,8 MPa

Dosažené parametry receptury 2

5

Sledovaný parametr	Dosažená hodnota
Počátek tuhnutí	94 h
Pevnost v tlaku po 14 dnech zrání	5,2 MPa
Pevnost v tlaku po 60 dnech zrání	11,9 MPa

Výsledný solidifikát má dobré mechanické vlastnosti, splňuje veškeré požadavky na uložení na skládku ostatních odpadů dle Vyhlášky 273/2021 Sb. a hmotnost odpadu uloženého na skládku je až o 10 % nižší než hmotnost surového popílku, který má nebezpečné vlastnosti.

10

NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Záměs pro solidifikát popílku, **vyznačující se tím**, že obsahuje 49 až 55 % hmotn. sušiny stabilizovaného popílku, 21 až 24 % hmotn. vody, 17 až 23 % hmotn. portlandského cementu, 4 až 6 % hmotn. geopolymerní složky, kde % hmotn. jsou vztažena na hmotnost směsi sušiny stabilizovaného popílku, vody, portlandského cementu a geopolymerní složky, a že dále obsahuje plastifikátor v množství 1 až 2 % hmotn., vztaženo na součet hmotnosti cementu a geopolymerní složky.
- 10 2. Záměs podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že geopolymerní složka má vzorec $0,8\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6,4\text{SiO}_2\cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$.
- 15 3. Záměs podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že portlandským cementem je portlandský cement CEM I 42,5R.
- 20 4. Solidifikát popílku, vzniklý ztuhnutím záměsi podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že obsahuje 62 až 71 % hmotn. sušiny stabilizovaného popílku, 21 až 30 % hmotn. portlandského cementu, 5 až 8 % hmotn. geopolymerní složky, kde % hmotn. jsou vztažena na hmotnost směsi sušiny stabilizovaného popílku, portlandského cementu a geopolymerní složky, a že dále obsahuje plastifikátor v množství 1 až 2 % hmotn., vztaženo na součet hmotnosti cementu a geopolymerní složky, a popřípadě zbytkovou vodu.
- 25 5. Solidifikát podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že geopolymerní složka má vzorec $0,8\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,0\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6,4\text{SiO}_2\cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$.
6. Solidifikát podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že portlandským cementem je portlandský cement CEM I 42,5R.