



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО(19) UA (11) 26349 (13) C1
(51) C 04 B 28/00; B 09 B 3/00; C 02 F 11/14ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО ТІЛА ТА БУДІВЕЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ

1

2

(21) 94119069

(22) 25.11.94

(24) 30.08.99

(31) 93 14192

(32) 26.11.93

(33) FR

(46) 30.08.99. Бюл. № 5

(56) 1. Патент США № 4668124,

кл. В 09 В 3/00, 1987.

2. Патент Франции № 2638109,

кл. В 09 В 3/00, 1990.

(72) Піша Філіпп (FR)

(73) Піша Філіпп (FR)

(57) 1. Способ получения твердого тела, практически нерастворимого в воде и незагрязненного, включающий смешивание в водной среде по меньшей мере двух соединений, одно из которых – отход, содержащий тяжелые металлы, а другое – гидроксиды щелочноземельных металлов, причем смешивание ведут до получения пасты с последующим выдерживанием до затвердевания, отличающийся тем, что используемый отход содержит тяжелые металлы в виде гидроксидов, а количество свободной воды в пасте составляет 20–60% от массы смеси, при этом в полученном твердом теле, практически не содержащем силикаты и алюминаты, гидроксиды тяжелых металлов и гидроксиды щелочноземельных металлов образуют межмолекулярные связи.

2. Способ получения твердого тела по п. 1, отличающийся тем, что суммарное содержание гидроксидов щелочноземельных металлов и гидроксидов тяжелых металлов составляет не менее 30% от массы твердого тела.

3. Способ получения твердого тела по п. 1, отличающийся тем, что при смешивании дополнительно вводят

хлориды в количестве приблизительно 5% от массы пасты.

4. Способ по одному из пунктов 1, 2 или 3, отличающийся тем, что смешивание осуществляют при температуре ниже 280°C, с pH между 7,5 и 10,5.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что смешивание производят в вакууме.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в качестве щелочноземельных металлов берут кальций или магний.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что в качестве гидроксида щелочноземельного металла берут известь или обожженный магнезит.

8. Способ получения твердого тела по п. 1, отличающийся тем, что в качестве соединения, содержащего гидроксид щелочноземельного металла, используют пыль очистки дымовых газов.

9. Способ получения твердого тела по п. 1, отличающийся тем, что отход содержит гидроксиды тяжелых металлов со средним диаметром частиц до 200 микрон.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что тяжелым металлом является по меньшей мере один из следующих металлов: хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец, титан, олово и ртуть.

11. Способ получения твердого тела по пп. 1 и 10, отличающийся тем, что отход, содержащий гидроксиды металлов, получают в результате обработки сточных вод после центрифугирования или фильтрования с помощью фильтра прессы или полосного фильтра.

12. Строительный материал, представляющий собой сбрикетированное твер-

(19) UA (11) 26349 (13) C1

дое тело, полученное путем отверждения пасты, содержащей смесь гидроксида щелочноземельного металла, отхода, содержащего тяжелые металлы, и воду, отличающийся тем, что используемый отход содержит тяжелые металлы

в виде гидроксидов, а количество свободной воды в пасте составляет 20–60% от массы смеси, при этом в полученном твердом теле гидроксиды тяжелых металлов и гидроксиды щелочноземельных металлов находятся в межмолекулярной связи.

Изобретение относится к области переработки отходов и, более точно, касается способа получения твердого тела, практически нерастворимого в воде и незагрязненного, и к строительному материалу, в качестве которого используют это твердое тело.

Известен способ получения твердого тела, практически нерастворимого в воде и незагрязненного [1], включающий смешивание в водной среде по меньшей мере двух соединений, одно из которых – отход, содержащий тяжелые металлы, в частности, ванадий, а другое – гидроксиды тяжелых щелочноземельных металлов, причем смешивание ведут до получения пасты с последующим выдерживанием до затвердевания.

Известный способ направлен на снижение выщелачивания ванадия. Для этого на первом этапе добавляют такой реагент, как $\text{Fe}(\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а затем на втором этапе, основание, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Как ванадий, так и железо представлены в известном способе в ионной форме, что говорит о возможном выщелачивании этих металлов.

Соединение (твердое тело), полученное этим способом, содержит, главным образом, силикаты и алюминаты, поскольку флюидизированные частицы, присутствующие при осуществлении способа, состоят из силикатов и алюминатов, которые являются дорогостоящими и вовсе не относятся к отходам.

Известен, кроме того, строительный материал, получаемый способом, описанным в заявке Франции [2]. Этот материал представляет собой сбрикетированное твердое тело, полученное путем отверждения пасты, содержащей смесь гидроксида щелочноземельного металла, отхода, содержащего тяжелые металлы, и воду.

Известный строительный материал содержит тяжелые металлы в форме, допускающей их выщелачивание, и при этом

не обладает достаточной прочностью и долговечностью.

В основу изобретения поставлена задача разработать способ получения твердого тела, практически нерастворимого в воде и незагрязненного, в котором бы тяжелые металлы присутствовали в форме, исключающей возможность их выщелачивания, который снижал бы до минимума содержание в твердом теле веществ, не являющихся отходами и при этом не был бы дорогостоящим, а также задачей является получить строительный материал с использованием данного способа, который бы обладал высокой прочностью и долговечностью.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения твердого тела, практически нерастворимого в воде и незагрязненного, включающем смешивание в водной среде по меньшей мере двух соединений, одно из которых – отход, содержащий тяжелые металлы, а другое – гидроксиды щелочноземельных металлов, причем смешивание ведут до получения пасты с последующим выдерживанием до затвердевания, согласно изобретению, используемый отход содержит тяжелые металлы в виде гидроксидов, а количество свободной воды в пасте составляет 20–60% от массы смеси, при этом в полученном твердом теле, практически не содержащем силикаты и алюминаты, гидроксиды тяжелых металлов и гидроксиды щелочноземельных металлов образуют межмолекулярные связи.

Желательно, чтобы суммарное содержание гидроксидов щелочноземельных металлов и гидроксидов тяжелых металлов составляло не менее 30% от массы твердого тела.

Целесообразно при смешивании дополнительно вводить хлориды в количестве приблизительно 5% от массы пасты.

Предпочтительно смешивание осуществлять при температуре ниже 280°C , с pH между 7,5 и 10,5.

Можно смешивание производить в вакууме.

В качестве щелочноземельных металлов предпочтительно использовать кальций или магний, а в качестве гидроксида щелочноземельного металла – известь или обожженный магнезит.

Возможно также в качестве соединения, содержащего гидроокись щелочноземельного металла, использовать пыль очистки дымовых газов.

Желательно, чтобы отход содержал гидроксиды тяжелых металлов со средним диаметром частиц до 200 микрон.

Возможно, чтобы тяжелым металлом являлся по меньшей мере один из следующих металлов: хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий, свинец, титан, олово и ртуть.

Можно отход, содержащий гидроксиды металлов, получать в результате обработки сточных вод после центрифугирования или фильтрования с помощью фильтр-пресса или полосного фильтра.

Поставленная задача решается также тем, что в строительном материале, представляющем собой сбрикетированное твердое тело, полученное путем отверждения пасты, содержащей смесь гидроксида щелочноземельного металла, отхода, содержащего тяжелые металлы, и воду, согласно изобретению, используемый отход содержит тяжелые металлы в виде гидроксидов, а количество свободной воды в пасте составляет 20–60% от массы смеси, при этом в полученном твердом теле гидроксиды тяжелых металлов и гидроксиды щелочноземельных металлов находятся в межмолекулярной связи.

Описание, которое следует и которое не имеет никакого ограничительного характера, позволит лучше понять способ, при помощи которого изобретение может быть реализовано на практике.

Сточные или загрязненные воды промышленного или муниципального происхождения, называемые жидкими отходами производства, обрабатывают различными физико-химическими способами, которые имеют целью, в частности, нейтрализацию кислот, которые они содержат, и осаждение из них тяжелых металлов в форме малорастворимых гидроокисей. На практике добавляют к этим жидким отходам производства известь и соль железа.

После флокуляции и затем декантации воду отделяют от гидратов, например, центрифугированием или фильтрованием, используя фильтр-пресс или полосный фильтр.

Получают, таким образом, второе соединение с очень небольшой когезией, приблизительно ниже 5 кг/см². Это второе соединение включает значительное количество гидроокисей тяжелых металлов в форме частиц, средний диаметр которых составляет обычно приблизительно ниже 200 микрон. Частицы гидратов тяжелых металлов не связаны между собой и остаются в форме, благоприятной для их растворения в воде.

В том случае, когда использовали для осаждения соль железа, большая часть гидроокисей тяжелых металлов образована гидроокисями железа, что можно записать $Me_p(OH)_n$, где Me – металл и p и n представляют целые числа. Однако присутствуют и другие гидраты тяжелых металлов, так как сырые отходы производства содержат значительные количества, например, Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Hg, Mn, Co, Ti и Sn.

Если смешивают второе соединение с первым соединением, включающим гидроксиды щелочноземельных металлов, что можно записать $At(OH)_2$, где At представляет щелочноземельный металл, получают в этом случае, регулируя количество свободной воды в интервале от 20 до 60%, преимущественно в интервале от 30 до 50% общего веса смеси, жидкую пасту, которая имеет удивительное свойство образовывать твердое тело, практически неразстворимое в воде и незагрязненное.

Первое соединение включает, в основном, щелочноземельные металлы в форме гидроокисей. Следовательно, оно в значительной степени освобождено от окисей щелочноземельных металлов. В самом деле, частицы окисей щелочноземельных металлов, смешанные по способу настоящего изобретения, в присутствии воды, гидратируются, обычно, только на поверхности. В этом случае середина этих частиц остается, в первое время, в окисленной форме. Во второй период времени вода диффундирует в середине вышеупомянутых частиц и постепенно реагирует с окисями. Итак, реакция $AtO + H_2O \rightarrow At(OH)_2$ представляет реакцию, которая сопровождается большим изменением объема. Частицы и образованное твердое тело дестабилизируются также набуханиями. Следовательно, предпочитают, если имеются только окисы щелочноземельных металлов, присоединять предварительную стадию к способу изобретения, которая заключается в гидратации этих окисей перед их смешиванием, чтобы, в основном, смешивать только гидра-

ты окисей щелочноземельных металлов с целью образования твердого тела. В том случае, когда щелочноземельным металлом первого соединения является кальций в случае извести, если известь негашеная, ее гасят перед смешиванием.

С другой стороны, вышеупомянутая реакция $AtO + H_2O \rightarrow At(OH)_2$ высвобождает большое количество энергии, которая, если она слишком значительна, вредна для способа, так как она вызывает сушку смеси.

По изобретению вес гидроокисей тяжелых металлов, сложенный с весом гидратов окисей щелочноземельных металлов, составляет преимущественно выше 30 вес.% полученного твердого тела.

Присутствие хлоридов, например, из расчета приблизительно 5 вес.%, благоприятно для изготовления твердого тела. Разумеется, достаточно перемешивания, чтобы паста была однородной. Его реализуют при помощи особенно тщательно осуществленного разминания, например, в вакууме, и иногда при температурах, превышающих комнатную температуру, до 280°C, чтобы довести количество воды в смеси до адекватного процента.

Последующая сушка смеси, а именно при температурах выше 300°C, будет пагубной для изготовления твердого тела. В самом деле, затвердевание представляет медленный процесс, который требует присутствия воды. Сушка вызывает испарение воды, блокируя таким образом процесс затвердевания. Следовательно, по изобретению не стремятся сушить полученную смесь.

С другой стороны, реакция развивается преимущественно при pH между 7,5 и 10,5 и особенно предпочтительно при pH между 8,5 и 9,5.

Изготовление твердого тела может объясняться тем, что в особенно концентрированной среде молекулы гидроокисей щелочноземельных металлов и молекулы гидроокисей тяжелых металлов взаимодействуют между собой таким образом, чтобы образовывать, как только прекращается перемешивание смеси, достаточно сильную связь для получения твердого тела, благодаря присутствию соединений типа $[xMe_z(OH)_n, yAt(OH)_2, zH_2O]$, где x, y, z обозначают целые числа. Если вода не присутствует в смеси в достаточном количестве, она действует как фактор, ограничивающий реакцию изготовления твердого тела. Напротив, если она присутствует в смеси в слишком большом коли-

честве, она разбрасывает молекулы, и межмолекулярные связи, слишком ослабленные, недостаточны для изготовления твердого тела.

Отношение между числом молей гидроокисей тяжелых металлов и числом молей гидроокисей щелочноземельных металлов составляет преимущественно около 1. Это отношение может изменяться в пределах между 0,5 и 5.

Когда исходные соединения не содержат или содержат мало двуокиси кремния и/или окиси алюминия, полученное твердое тело в значительной степени освобождено от силикатов и алюминатов. Однако присутствие небольшого количества Al_2O_3 и SiO_2 в смеси, например, приблизительно ниже 20%, незатруднительно. Это причина, по которой способ можно применять к красным отходам производства, которые представляют остатки от производства окиси алюминия по способу, используемому в качестве сырья боксит, в котором содержание SiO_2 , прибавленное к содержанию Al_2O_3 , составляет порядка 20%.

Твердое тело, полученное способом, согласно изобретению, и сформированное в виде брикетов, представляет собой строительный материал, который практически полностью состоит из отходов.

Механические свойства строительного материала, согласно изобретению, улучшаются со временем. Растворимость в воде параллельно уменьшается. Она составляет обычно ниже 5% по прошествии нескольких месяцев, например, по прошествии 10 месяцев.

Нижеследующие примеры осуществления изобретения позволяют лучше оценить выгоду изобретения относительно характеристик полученного твердого тела.

Пример 1. Первый пример осуществления изобретения иллюстрирует выгоду изобретения относительно выщелачивания.

В этом примере применяют Осадок Фильтр-Пресса (GFP), в значительной степени освобожденный от двуокиси кремния и/или окиси алюминия, содержащий 60% воды. Этот GFP был получен классическим методом флокуляции, декантации и фильтрования сырых отходов производства, к которым добавляли сульфат железа.

Смешивали 100 кг этого GFP с 30 кг гашеной извести и воды. Вода присутствовала из расчета 45 вес.% от всей конечной смеси.

Экзотермическая реакция начиналась быстро. Температура достигала около

40°C, и смесь затвердевала за несколько часов.

Полученный образец монолитного твердого тела хранили на складе в течение 80 дней перед его использованием в тесте на выщелачивание AFNOR X31210. По этому тесту получали для различных тяжелых металлов 3 серии измерений I, II, III, относящиеся к ДСО и к выщелачиванию.

Параллельно осуществляли такой же тест на сырых отходах производства.

Получали следующие результаты, собранные в табл. 1.

Такие же тесты проводили с магниевой известью.

Получали подобные результаты.

Пример 2. Этот пример устанавливает сравнение между известным способом обработки отходов с двуокисью кремния и/или окисью алюминия и способом по изобретению.

В этом примере применяли остатки от очистки дыма (REF), которые получают из мусоросжигательной печи для обработки промысленных отходов, которые содержат особенно неорганические хлориды и тяжелые металлы.

Эти REF в значительной степени освобождены от двуоксида кремния и/или окиси алюминия.

В первом опыте смешивали, при комнатной температуре, 151 кг REF с водой, 33 кг двуоксида кремния и 100 кг полученного перед этим GFP.

Немедленно начиналась экзотермическая реакция. Температура смеси достигала 45°C и смесь затвердевала за несколько часов. Полученное монолитное твердое тело содержит большой процент силикатов.

Образец 1 этого твердого тела хранили в течение 45 дней. Затем его подвергли тесту на выщелачивание AFNOR X31210.

Во втором опыте смешивали при тех же температурных условиях 150 кг REF с 100 кг GFP. Количество свободной воды в смеси регулировали приблизительно до 40 мас.% от общего количества последней.

Немедленно начиналась экзотермическая реакция. Температура достигала около 40°C и смесь затвердевала. Образец 2 по изобретению сохранили при таких же условиях, как образец 1, и подвергали такому же тесту.

Получали следующие результаты, приведенные в табл. 2.

Неожиданно оказалось, что результаты выщелачивания, полученные для образца 2 по изобретению, подобны результатам, полученным для образца 1.

Напротив, тест пенетрации с иглой Вика показывает, что при 45 днях прочность при сжатии образца 2 составляет приблизительно 3 МПа, тогда как прочность при сжатии образца 1 составляет 6 МПа.

Только механические свойства твердого тела по изобретению улучшаются в течение приблизительно 18 мес., когда его хранят при комнатной температуре. Можно полагать, что прочность при сжатии твердого тела по изобретению при 18 мес. будет приблизительно 20 МПа.

Растворимая фракция образцов 2 по изобретению также постепенно уменьшается. В самом деле, она составляет приблизительно: 9% в 1 мес., 8% в 4 мес., 5% в 8 мес. и приблизительно 3,5% в 14 мес.

Пример 3. В этом примере применяют 40 кг GFP, упомянутого выше, который сушат при 200°C. Затем добавляют к этому осадку от фильтрования 150 кг REF и количество воды, соответствующее приблизительно 40% смеси.

Как в предыдущем примере начинается экзотермическая реакция, и температура смеси достигает в этом случае 40°C.

В 65 дн. полученное твердое тело подвергают тесту на выщелачивание AFNOR X31210 и получают результаты, приведенные в табл. 3.

Пример 4. В этом примере смешивали 100 кг REF и 40 кг красных отходов производства, которые содержат особенно 27% Fe_2O_3 . Вода присутствует в смеси из расчета приблизительно 40%.

Через 28 дн. полученное твердое тело подвергали тесту на выщелачивание AFNOR X31210. Получают следующие результаты, приведенные в табл. 4.

Способ изготовления твердого тела по изобретению применяется преимущественно в области обработки загрязнений, например, с целью хранения на складе. Однако изобретение превышает объем, определенный областью обработки отходов. В самом деле, изобретение находит также особенно интересное применение, например, в области строительства и строительных работ, с целью изготовления имеющего большое применение строительного материала.

Таблица 1

Компонент	Сырые отходы производства, мг/кг	Твердое тело, мг/кг
DCO	4200	500
Pb	0,16	<0,03
Cd	0,19	0,1
Cr	0,4	0,1
Cu	1,63	0,2
Zn	9,78	0,3
Cr ⁶⁺	<0,3	<0,3
Ni	2,87	0,2

Таблица 2

Компонент	Образец 2, мг/кг			Образец 1, мг/кг		
	I	II	III	I	II	III
DCO	30	20	<100	400	100	<100
Phenol	0,15	0,25	0,48	0,20	0,31	0,30
CN-	0,20	0,30	0,20	0,17	0,13	0,0
Pb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07
Cr	0,09	0,07	0,06	0,36	0,15	0,10
Cu	0,24	0,20	0,21	0,22	0,17	0,14
Fe	0,60	0,63	0,54	1,41	1,06	0,55
Zn	1,77	0,53	0,42	0,32	0,24	0,16
Cr ⁶⁺	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ni	0,11	0,07	0,05	0,10	0,06	0,07

Таблица 3

Компонент	Состав, мг/кг		
	I	II	III
DCO	100	300	100
Phenol	<0,01	0,20	0,19
Pb	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,09	0,07	0,08
Cr	0,32	0,4	0,2
Cu	0,60	0,93	0,66
Fe	4,81	5,21	5,18
Zn	0,38	0,50	0,40
Cr ⁶⁺	0,35	0,17	0,16
Ni	0,23	0,29	0,19

Таблиця 4

Компонент	Состав, мг/кг		
	I	II	III
pH	12	7	7
DCO	1000	500	200
Phenol	<2	<2	<2
Cn ⁻	<0,5	<0,5	<0,5
Cr ⁶⁺	0,2	0,05	0,06
Cd	<0,1	<0,1	<0,1
Cr	0,24	0,01	0,03
Cu	<0,2	<0,2	<0,2
Fe	0,33	0,18	0,3
Ni	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	0,01	0,1	0,12
Zn	<0,01	<0,01	<0,03

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор О. Обручар

Замовлення 503

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

