



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01080

(22) Data de depozit: 27.10.2011

(41) Data publicării cererii:
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DE NORD
DIN BAI A MARE, STR. DR. VICTOR BABEȘ
NR. 62A, BAI A MARE, MM, RO

(72) Inventatori:
• HOTE A VASILE, DR. VICTOR BABEȘ
NR. 41/83, BAI A MARE, MM, RO;
• BĂDESCU GABRIEL, STR. MINERILOR
6/1, BAI A MARE, MM, RO;
• JUHASZ JOZSEF, ALEEA ZAMBILEI
NR. 14, BAI A MARE, MM, RO

(54) SINTEZA ECOMATERIALELOR PRIN ACTIVAREA ALCALINĂ
A REZIDUURILOR INDUSTRIALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale de construcție. Procedeu conform invenției constă din activarea alcalină, într-o primă etapă, a tufului vulcanic cu soluție 8M de hidroxid de sodiu, și a zgurii cu silicat de sodiu comercial în proporție de 7:1, amestecarea timp de 5 min a materialelor activate într-un raport 1:4 tuf vulcanic:zgură activată, prin agitare la temperatura camerei, și ajustarea proporției de apă din pasta obținută, pentru a-i conferi lucrabilitate, după care în a doua etapă pasta proaspăt preparată este

turnată în matrițe cubice din oțel, și este supusă vibrării timp de 3 min, pentru eliminarea aerului, și are loc întărirea pastei în două trepte, respectiv, 1 h la temperatura ambiantă și 12 h la 60°C, rezultând un material de tip beton, având indici măriți de rezistență, stabilitate și durabilitate.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Descrierea invenției

Invenția se referă la imobilizarea / stabilizarea metalelor grele toxice (Pb, Cd, Zn, Cu) din zgurile metalurgice în ecomateriale de construcții. Materiile prime (zgura și tuful zeolitic) sunt activate cu silicat de sodiu (modulul $M_s = 2$) și hidroxid de sodiu 8M astfel încât raportul Na_2O / SiO_2 să aibă un efect pozitiv asupra rezistenței la compresiune. Invenția urmărește immobilizarea / stabilizarea metalelor toxice din zgurile metalurgice prin sinteza polimerilor (concentrația hidroxidului de sodiu, silicat de sodiu, timp și temperatura de uscare) cu materiale zeolitice naturale și zgură alcalino-activată, în scopul obținerii ecomaterialelor pe bază de zgură cu proprietăți fizice și mecanice remarcabile.

Datele de literatură indică că materialele polimerice și cele pe bază de ciment Portland sunt cele mai eficiente în inertizarea metalelor grele din zguri industriale, atât din punct de vedere economic, cât și privitor la capacitatea lor de a stabili metalele toxice în diferite matrice silicioase [1, 2]. Activarea alcalină a deșeurilor industriale ca aluminosilicați, cum ar fi zgura de furnal granulată, produce lanți de mare rezistență în mediu alcalin [3]. Materialele zeolitice sunt cunoscute pentru abilitățile lor de a adsorbi deșeurile chimice toxice. Elementele periculoase prezente în deșeuri în amestec cu alți compuși polimerici sunt «blocate» în rețeaua tridimensională a matricei polimerice [4].

Materiile prime (zgura și tuful zeolitic) provin de la Romplumb SA Baia Mare (Romania) și tuful zeolitic de la un depozit natural din Bârsana, județul Maramures (România). Tuful zeolitic a fost anterior măcinat și mărimea particulelor medii (d_{50}) a fost de aproximativ $10 \mu m$ pentru tuful zeolitic și pentru zgură $100 \mu m$, având finețea Blaine pentru zeolit de $5600 \text{ cm}^2/\text{g}$ respectiv $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ în cazul zgurii. Aceasta este finețea tipică a acestor materiale cu rezistența mecanică ridicată a probelor alcalino-activate, în cazul în care sunt utilizate în tehnologia materialelor de construcții. Conținutul total de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 în zeolit a fost de aproximativ 74,37%, ceea ce este tipic unor puzzolani, iar zgurile conțin aproximativ mineralele 50% silicați și alumină, 30% kirschsteinita, 15% fayalita și 5% diferite alte minerale.

Zgura din fază lichidă, este răcită rapid în apă, când se formează o fază vitroasă de silicați de Ca-Al-Fe cu grăunți fini, prin întărire naturală. Compoziția chimico-mineralogică și caracteristicile fizice sunt redate în tabelul 1.

Tabelul 1 Compoziția chimico - mineralogică și caracteristicile fizice ale materialelor

Compoziție (%)	Zgura	Tuf zeolitic
SiO_2	24.1	62.38
Al_2O_3	8.56	10.79
CaO	15.6	7.37
MgO	2.87	1.16
Fe_2O_3	29.34	0.95
K_2O	0.24	2.26
Na_2O	0.31	2.16
Zn	7.98	0.61
Pb	4.12	0.004
O	1.5	12.31
Cu	0.93	0.003
Pierderi prin ardere (LOI)	4.42	-
Fazele cristaline principale	Cuarț Kirschsteinita Fayalita	Clinoptilolit Mordenit Heulandit
Suprafața Blaine (cm^2/g)	3214	5612
Greutatea specifică (g/cm^3)	3,6	1,9

Zgura granulată de la cuptorul de topire reducătoare Water -Jacket și tuful zeolitic natural au fost activate cu soluție de hidroxid de sodiu 98% și silicat de sodiu comercial având compoziția 32.4% SiO_2 , 16.2% Na_2O și 48.6% H_2O (Modulul $M_s = \% \text{SiO}_2 / \% \text{Na}_2\text{O} = 2$).

Pastele copolimerice au fost preparate prin activarea tufului zeolitic cu NaOH 8M, urmată de activarea alcalină a zgurii cu apa de sticlă (silicat de sodiu) în proporția 7:1 și tuf activat : zgură activată: 1:4, când raportul masic ale apei pentru lianți a este cuprins între 0.20 - 0.35. Conținutul de apă a fost ajustat pentru a da lucrabilitate pastei și prin urmare, conținutul de apă variază. Proporțiile amestecului probelor și efectul cantității de zgură asupra rezistenței la compresiune sunt redată în tabelul 2.

Tabelul 2 Proporțiile amestecului probelor (g) și rezistența la compresiune (Mpa)

Proba	Metale toxice		Materii prime ca lianți (g) /		Activator, %	Temperatura de întărire	Rezistența la compresiune
	Pb (%)	Zn (%)	Zgura (%)	Tuf zeolitic (%)	Apă de sticlă	(°C)	MPa
30GP4-7	4	7	30	70	18%	25, 60	28
50GP4-7	4	7	50	50	18%	25, 60	40
70GP4-7	7	7	70	30	18%	25, 60	38

Se realizează un amestec al acestor două componente pentru a produce eșantionul copolimeric care se toarnă în patru matrițe cu dimensiunile $50 \times 50 \times 50$ mm care se supune vibrării pentru aproximativ 3 minute pentru a elimina aerul și bulele de gaz. Pentru a preveni evaporarea apei din pasta preparată în timpul întăririi, matrițele sunt acoperite cu un material textil hidrofob. După 24 de ore, probele sunt decofrate și tratate termic într-o etuvă la 25°C , cu umiditatea relativă de $\approx 85\%$ și uscare timp de o oră. Este folosit ciclul cu două trepte de întărire pentru a evita suprapunerea reacției de dizolvare-precipitare la temperatura ambiantă și reacția de copolimerizare care are loc la temperaturi de 60°C timp de 12 ore. Produsul obținut este de culoare gri – verzui și cu porozitate scăzută. Testele pentru rezistența la compresiune au fost efectuate la diferite perioade de timp în conformitate cu ASTM C109 utilizând o rată de încărcare a preseii de 2,5 kN. Pentru studiul influenței zgurii asupra rezistenței la compresiune, adăția de zgură a fost de 30%, 50% și 70% (procente de masă) din cantitatea totală de tuf zeolitic. Proprietățile mecanice ale probelor cu 50% zgură sunt cele mai mari dintre ecomaterialele pe bază de zgură a cărei rezistență la compresiune este de 42 MPa. Pe baza analizei de mai sus, zgura cu 50% este selectată ca procent optim de adaos, iar întărirea la 60°C pentru 12 h ca regim de întărire optim. Pentru a caracteriza compoziția chimică și microstructura matricei copolimerice reacționate complet cu zgura, s-a folosit Microscopia Electronică prin Scanare. Microstructura este o matrice copolimerică pe bază de zgură. Două faze distincte (fazele A și B) sunt puse în evidență în matricea copolimerică, respectiv gelurile de alumino-silicat hidratat (A-S-H) și faza B silicat de calciu hidratat (C-S-H), la diferite rapoarte Si / Al și Ca / Si se dovedesc a fi principalele produse de reacție (figura 1). Coexistența gelului A-S-H și C-S-H indică interacțiunea zeolitului în timpul copolimerizării zgurii. Metalele toxice (Pb, Cu, Zn, Cd) sunt blocate în rețeaua tridimensională a tufului zeolitic, iar matricele copolimerice reduc foarte mult levigarea cadmiului, zinc, plumb și cuprului prezente în zgură. Imobilizarea / stabilizarea metalului în matrice a fost direct corelată cu eliberarea Si și Al din copolimerul pe bază de zgură alcalino-activată, când fazele zeolitice prezintă excelente caracteristici de absorbție pentru ionii metalelor grele: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} și Cu^+ .

Ecomaterialele pe bază de zgură alcalino-activată sunt caracterizate prin proprietăți remarcabile cum ar fi: materii prime din abundență, emisii foarte scăzute de CO₂, consum de energie mai mic, costul de producție redus, rezistență înaltă la timp scurt de întărire, priză rapidă. Mai mult, prin structura lor, constituie un stabilizator puternic pentru imobilizarea elementelor periculoase din deșeuri.

Comparativ cu betoanele pe bază de ciment Portland, ecomaterialele pe bază de zgură alcalino-activată posedă următoarele avantaje:

- Compușii puzzolanici (zeoliții) sau sursă de hidrați pe bază de silicat de calciu (zгурile), care se dizolvă ușor în soluții alcaline vor fi suficienți ca sursă de producere a ecomaterialelor
- Rezistență mare la foc, atac acid și conductivitate termică joasă
- Dispun de rezistență rezonabilă într-un timp scurt
- Stabilitate bună a volumului: geopolimerii obținuți au contracție de 4 / 5 mai mică decât betoanele pe bază de ciment
- Durabilitate excelentă: geopolimerul pe bază de zgură alcalino-activată poate să reziste mii de ani intemperiilor fără pierderea funcției.

Bibliografie

1. Bolconski, M. Gawlieki, J. Malolepsky, Analitical Evalution of Immobilization of Heavy Metals in Cement Matrices, Environ Sci Tech. 1997, 31, pag. 745.
2. J.A. Perez, R. Terrades, R.M. Manent, S. Martinez, Inertizazione di scarti Industriali in materiali ceramici, Ceramurgia nr. 1, 1998, p. 1
3. J. Metso, E. Kapans, Activation of Blast Furnace Slag by Some Inorganic Materials, at the CANMET/ACI First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-products in Concrete", July 31, 1983, Quebec, Canada
4. J. Davidovits, Geopolymer Cement Applications, Proceeding of the Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002

Revendicări

1. Sinteza ecomaterialelor prin activarea alcalină a reziduurilor industriale, **caracterizată prin aceea că**, materiile prime zgura și tuful zeolitic: sunt activate cu silicat de sodiu (modulul $M_s = 2$) și hidroxid de sodiu 8M astfel încât raportul $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ să aibă un efect pozitiv asupra rezistenței la compresiune. Invenția urmărește imobilizarea / stabilizarea metalelor toxice din zgurile metalurgice prin sinteza polimerilor urmărindu-se influența concentrației hidroxidului de sodiu și silicat de sodiu, regimul de întărire (timpul și temperatura) cu materiale zeolitice naturale și zgură alcalino-activată, în scopul obținerii ecomaterialelor pe bază de zgură cu proprietăți fizice și mecanice remarcabile. Materiile prime astfel activate, într-o prima etapă, sunt amestecate timp de 5 min prin agitare continuă la temperatura camerei, iar ajustarea se realizează cu apă pentru a avea aceeași lucrabilitate în toate paste copolimerice obținute; în a doua etapă, pasta copolimerică proaspăt preparată este turnată în matrițe cubice din oțel și supuse vibrații timp de 3 min pentru eliminarea bulelor de gaz. Selectarea ciclului optim de întărire a constat în două trepte, respectiv la temperatura ambiantă timp de o oră pentru a evita suprapunerea reacției de dizolvare-precipitare și reacția de copolimerizare care are loc la temperatura de 60°C timp de 12 h pentru dezvoltarea proprietăților mecanice. Polimerii pe bază de zgură și tuf zeolitic sunt o alternativă la cimentul Portland convențional care pot fi utilizați în domeniul gestionării deșeurilor toxice, infrastructura de transport și în construcții.

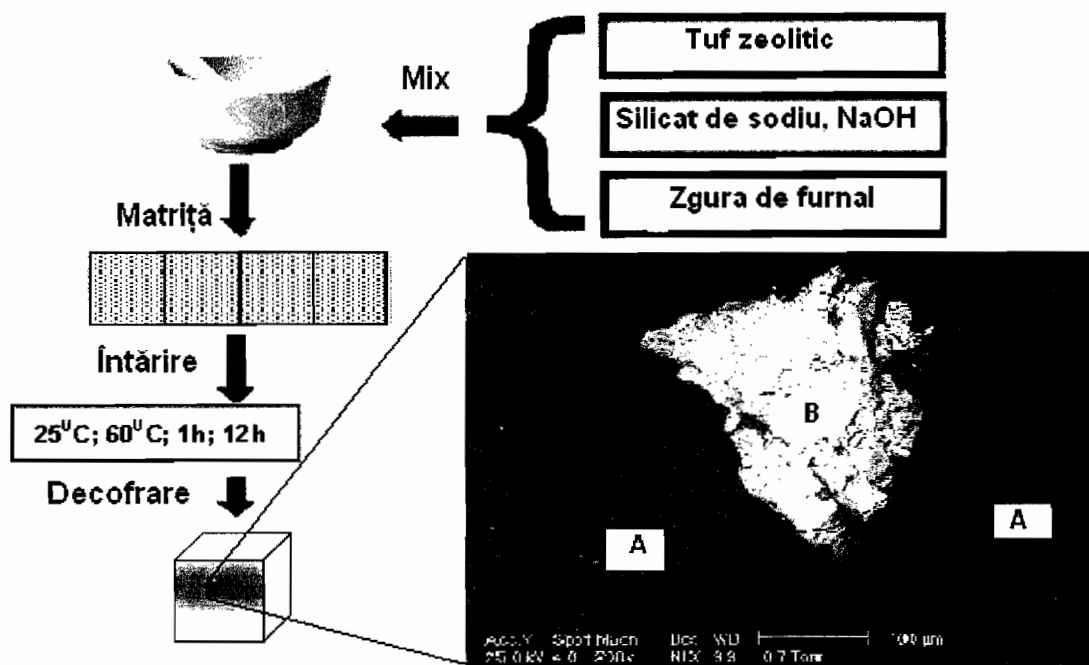


Fig. 1