



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.I.1965 (P 106 901)

Pierwszeństwo: 14.I.1964 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 19.VIII.1967

Kl. 80 b, 20/04

MKP C 04 b 15/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Franz Rudolph, Max Laufer

Właściciel patentu: Vereinigung Volkseigener Betriebe BETON, Drezno
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

**Sposób wytwarzania utwardzonych parą wodną wyrobów na bazie
wapna z wykorzystaniem odpadów przemysłu sodowego**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania utwardzonych parą wodną wyrobów na bazie wapna z wykorzystaniem odpadów przemysłu sodowego.

Znany sposób wytwarzania utwardzonych parą wodną wyrobów na bazie wapna z wykorzystaniem odpadów przemysłu sodowego takich, jak muły podestylacyjne, żużle lub popioły, polega na dodawaniu w niewielkich ilościach tych odpadów do mieszaniny wapna i piasku. Po zmieszaniu wyżej wymienionych składników wytwarza się w prasach pod ciśnieniem kształtki, które poddaje się wstępnej suchej obróbce cieplnej w przeciągu dziesięciu do dwunastu godzin, a następnie utwardza się parą pod ciśnieniem na sztuczne kamienie.

Znany jest sposób wytwarzania utwardzonych parą wodną wyrobów porowatych na bazie wapna również z wykorzystaniem odpadów przemysłu sodowego gdzie do masy obok wapna i/lub cementu, wody, środków spęczniających i dodatków korygujących zamiast piasku można wprowadzać różne materiały bogate w krzemionkę. Według tego sposobu ilość dodawanych odpadów przemysłu sodowego na przykład soczewek wapiennych gdzie ilość swobodnego wapna zawarta jest w granicach 8—17%, wynosi co najmniej 70% całej mieszaniny. Wytwarzanie takich wyrobów ze spoiw odbywa się w ustawionych odpowiednio pionowo formach, w których wysokość załadowanej ciastowatej mieszaniny wynosi co najmniej

2

32 cm. Dla hydrotermicznego utwardzania się są przewidziane stojące autoklawy.

Opisane wyżej znane sposoby, umożliwiają wprowadzić wykorzystanie wszystkich odpadów przemysłu sodowego, to znaczy mułów podestylacyjnych, żużli lub popiołu oraz soczewek wapiennych, wymagają jednak dodawania do masy wysokowartościowego wapna palonego i/lub cementu.

Ponadto w wyżej opisanych sposobach przed utwardzaniem wyrobów parą wodną pod ciśnieniem należy stosować zagęszczanie materiału przez prasowanie kształtek pod wysokim ciśnieniem, oraz dziesięć lub dwunastogodzinną wstępną obróbkę termiczną. Dlatego wytwarzanie wyrobów tymi sposobami jest dość kłopotliwe i jednocześnie nieekonomiczne. Wstępna obróbka termiczna jest nie tylko pracochłonna lecz wymaga jeszcze znacznego zużycia energii oraz dodatkowych nakładów technicznych. W szczególności wytwarzanie wyrobów w dużych rozmiarach jest według tego znanego sposobu bardzo kosztowne ze względu na wymagane duże zagęszczenie materiału i konieczność stosowania do tego celu ciężkich pras.

W przypadku wytwarzania wyrobów o dużej wysokości, na przykład o wysokości kondygnacji budynku i większej, ciężka krzemionka wykazuje zawsze dążność do opadania na dół w ciastowatej mieszaninie. Mimo zwiększenia dodatku środków spęczniających w produkcie gotowym stwierdza

się w przekroju pionowym nierównomierne wytrzymałości. Jednocześnie zbyt duży dodatek środków spęczniających jest również niekorzystny ze względu na znaczne obniżenie wytrzymałości wyrobów. Oprócz tego według tego sposobu do masy wprowadza się takie dodatki korygujące jak stężone szkło wodne, siarczan wapnia i siarczan metalu alkalicznego, które ze względu na wysoką cenę i zmiany objętości przy przemianach (siarczan wapnia) — czynią sposób uciążliwy i nieekonomiczny.

Sposobem według wynalazku wytwarza się wyroby na bazie wapna z zastosowaniem odpadów przemysłu sodowego zarówno w postaci mułów podestylacyjnych jak i soczewek wapiennych bez konieczności dodawania wapna palonego, gipsu i siarczanów metalu alkalicznego.

Odpadami stosowanymi w sposobie według wynalazku mogą być też popioły, jednak korzystniej jest stosować muły podestylacyjne i soczewki wapienne, gdyż zawierają one więcej niż popioły wapna i innych związków wapnia.

Zastąpienie w sposobie według wynalazku wapna palonego całkowicie odpadami przemysłu sodowego wymaga jednak odpowiedniego przygotowania tych odpadów zarówno mułów podestylacyjnych jak i soczewek wapiennych. Muły podestylacyjne zawierają 50—60% węglanu wapnia, około 6—16% aktywnego wapna oraz około 8% chloru wapnia. Chlorek wapnia zawarty w stosunkowo dużych ilościach w mułach podestylacyjnych, ze względu na niekorzystne oddziaływanie na gotowe produkty (wykwity) wymywa się na drodze płukania mułu do minimalnych jego zawartości nieprzekraczających 0,45%.

Ponieważ materiały stałe zawarte w mułach podestylacyjnych występują już w rozdrobnieniu odpowiednim do przerabiania, dlatego po wymyciu CaCl_2 i po wysuszeniu muł daje lekki, objętościowy, bardzo pulchny materiał, wpływający korzystnie na ciężar objętościowy gotowego wyrobu i nadający się bezpośrednio do dodawania do masy.

Soczewki wapienne stanowi mieszanina węglanu wapnia w ilości 45—60% aktywnego wapna w ilości 8—20% i połączeń wapniowych w postaci krzemianów dwu i trójwapniowych w ilości 4—15% oraz gliny w ilości 4—8%.

Ze względu na małą zawartość aktywnego wapna soczewki wapienne w tej postaci w jakiej występują jako odpadki przemysłowe, nie nadają się bezpośrednio do wytwarzania wyrobów sposobem według wynalazku.

Istnieje jednak możliwość przerobienia nieaktywnych składników soczewek to znaczy przeprowadzenie wyższych związków wapnia w proste związki wapniowe sposobem hydratacji, zwiększając zawartość aktywnego wapna do ilości wystarczającej do wytwarzania wyrobów o pożądanej wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Proces hydratacji soczewek przeprowadza się na drodze zmielenia ich z dodatkiem wody w ilości 45%. W zależności od ilości powstającego ponownie wapna występuje pęcznienie soczewek o 40—70%. Zakończenie tego procesu następuje dopiero w

autoklawach podczas utwardzania wyrobów parą wodną.

Sposób według wynalazku polega na tym, że muły podestylacyjne i soczewki wapienne przygotowane jak powyżej mieszają się z materiałem bogatym w krzemionkę na przykład z mączką kwarcową, ewentualnie z niewielkimi ilościami hydratyzowanych materiałów zawierających krzemionkę na przykład z cementem portlandzkim lub żużlem wielkopieczowym, do całości dodaje się wody oraz ewentualnie środków spulchniających np. metalicznego glinu sproszkowanego, następnie odlewa w formy i utwardza parą wodną.

Mieszanina wyżej wymienionych składników ilościowo składa się z 15—30% najkorzystniej z 30% soczewek wapiennych, 30—50% najkorzystniej 30% mułów podestylacyjnych, 20—60% najkorzystniej 35% mączki kwarcowej z zawartością co najmniej około 75% krzemionki, ewentualnie 5% hydratyzowanych materiałów zawierających krzemionkę, 30—50% najkorzystniej 45% wody oraz ewentualnie 0,035% środków spulchniających.

Ze względu na drobnoziarnistość wszystkich składników masy oraz mały stosunkowo udział w masie ciężkich materiałów zawierających krzemionkę na przykład mączki kwarcowej, sposobem według wynalazku można wytwarzać wyroby o dużej wysokości i o równomiernej wytrzymałości w przekroju pionowym.

Przykład. Muły podestylacyjne zawierające około 90% wilgoci poddaje się procesowi płukania za pomocą filtrów. Zawartość w mule chloru wapnia obniża się przez płukanie z ilości 8% aż do uzyskania nieszkodliwego 0,45% minimum. Po wymyciu chloru wapnia, muł wprowadza się do zasobnika z mieszalnikiem. Soczewki wapienne usuwa się za pomocą bębna sitowego z mleka wapiennego, miele się do ziaren 2 mm i również przechowuje się w zasobniku z mieszalnikiem. W podobny sposób postępuje się również z mączką kwarcową, którą przechowuje się tymczasem w zasobniku umieszczonym nad wejściem do rurowego młyna wielokomorowego. Dozowane materiały wraz z cementem portlandzkim w rurowym młynie mieszają się w następującym stosunku:

30% mułów podestylacyjnych
30% soczewki wapiennej
35% mączki kwarcowej
5% cementu

Wodę dodaje się przez wodomierze podczas procesu mielenia aż do uzyskania ogólnej wilgotności materiału podstawowego 45%.

Mielenie w tym wielokomorowym młynie rurowym odbywa się aż do uzyskania na mokro miękkości o przesiewie 5—10% przez sito mające 4900 oczek na 1 cm². Jednocześnie w młynie kulowym odbywa się energiczne mieszanie tych materiałów. Tak otrzymaną pulpę wprowadza się swobodnym spadkiem po korycie do mieszadła, skąd za pomocą pompy wirowej dla materiałów gęstych wprowadza się do zasobnika dozującego z mieszadłem, umieszczonego z boku powyżej mieszalnika.

Proces mieszania zachodzący na skutek energicznego przemieszania materiałów podstawowych w wielokomorowym młynie rurowym jest krótki i wynosi około 30 sekund. W trakcie procesu mieszania dodaje się środka spęczniającego, a mianowicie pasty Al w ilości 0,045%, którą zarabia się w ilości 45% wodą w małym zbiorniku mieszalnym.

Następnie za pomocą pochylni opróżnia się mieszalnik przy swobodnym spadku do ustawionych na rąb forem pakietowych. Taki pakiet form pustych był uprzednio wprowadzony do stojącego autoklawu lub kotła. Utwardzanie parą pod ciśnieniem odbywa się następnie w znany sposób według następującego schematu utwardzania:

2,1/2 godz od 0 do 8,5 atm.
10,3/4 godz przy 8,5 atm.
3/4 godz od 8,5 do 0 atm.

W warunkach pracy małego zakładu doświadczalnego wytworzono wiele kształtek próbnych w kształcie graniastosłupów i kostek z lekkiego betonu porowatego według wynalazku, które wykazały następujące wytrzymałości: wytrzymałości na ściskanie maksymalnie wynoszą dla

graniastosłupa o wymiarach 4×4×16 cm — 99 kp/cm²
kostki o wymiarach 10×10×10 cm — 70 kp/cm²
kostki o wymiarach 20×20×20 cm — 60 kp/cm²
i wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu dla graniastosłupa o wymiarach 4×4×16 cm wynosi 28 kp/cm².

Wartości te mogą być jeszcze przekroczone przy wytwarzaniu wyrobów sposobem według wynalazku w skali przemysłowej.

Kształtki próbne miały wyraźne krawędzie, były dobrze ukształtowane, gładkie i nie wykazywały żadnych rys ani oznak rozpadu. Ciężar objętościo-

wy wynosił od 0,7 do 0,8. Badanie chemiczne wykazało, że zawartość niezwiązanego CaO w próbkach wynosiła około 1,7%. Po wielomiesięcznym przetrzymywaniu w wodzie próbki nie wykazywały żadnych wykwitów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania utwardzanych parą wodną wyrobów na bazie wapna z wykorzystaniem odpadów przemysłu sodowego takich jak muły podestylacyjne, soczewki wapienne lub popioły, **znamienny tym**, że muły podestylacyjne poddaje się płukaniu wodą w celu wymycia z nich chlorku wapnia do zawartości nie przekraczającej 0,45%, soczewki wapienne poddaje się procesowi hydratacji przez zmielenie ich z wodą w ilości 45% i tak przygotowane odpady miesza się z materiałami zawierającymi krzemionkę oraz ewentualnie z hydratyzowanymi materiałami zawierającymi krzemionkę, po czym do całej mieszaniny dodaje się wody i ewentualnie środki spulchniające, odlewa do formy i utwardza parą wodną.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanina przeznaczona do odlewania składa się z 15—30%, najlepiej 30% soczewek wapiennych zawierających około 45—60% węglanu wapnia, około 8—20% aktywnego wapna, około 4—15% związków dwu- i trójwapniowych oraz około 4—8% gliny, 30—50%, najkorzystniej 30% mułów podestylacyjnych zawierających około 50—60% węglanu wapnia, około 6—16% aktywnego wapna (CaO), nie więcej niż 0,45% chlorku wapnia, 20—60%, najkorzystniej 35% mączki kwarcowej z zawartością co najmniej około 75% krzemionki (SiO₂), 30—50%, najkorzystniej 45% wody oraz ewentualnie 5% materiałów hydratyzowanych, zawierających krzemionkę i 0,035% środków spulchniających.