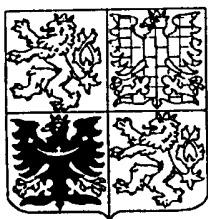


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 22.07.94
(32) 26.07.93
(31) 93/9301309
(33) NL
(40) 15.02.95

(21) 1769-94

(13) A3

6(51)

C 04 B 18/02

// C 04 B 18/06

(71) HOOGOVS TECHNICAL SERVICES ENERGY
AND ENVIRONMENT BV, Ijmuiden, NL;

(72) Mahadew Dewanand, Leiden, NL;

(54) Způsob zpracování síru obsahujících zbytků
a poletavého popílku do vytvrditelných granulí,
příprava bezcementové malty a použití takových
granulí a malty pro výrobu stavebních tvárnic

(57) Při zpracování zbytků obsahujících síru a poletavého popílku na tvrzené granule se zbytky smísí s poletavým popílkem a vodou na směs, která se granuluje a tyto granule se zahřívají tak, aby se vytvrdily. V granulovatelné směsi je množství poletavého popílku nižší než 20 % relativní hmotnosti poletavého popílku a zbytků. Malta bez obsahu cementu se vyrábí z poletavého popílku smísením s vápnem (křídou) a dalšími složkami na směs o hmotnostním složení (i) poletavý popílek: maximálně 85 %, (ii) nepovinně, množství písku nepřesahující množství poletavého popílku, (iii) vápno (křída) : 6 až 12 %, (iv) další složky : zbytek a udržování pH směsi v rozsahu 12,8 až 13,5. Malta a granule se používají k výrobě stavebních bloků.

Zpracování zbytků obsahujících síru a poletavého popílku na tvrzené granule, výroba malty bez obsahu cementu a výroba stavebních bloků z těchto granulí a malt.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování zbytků obsahujících síru a poletavého popílku na tvrzené granule. Dále se vynález týká způsobu výroby malty bez obsahu cementu z poletavého popílku a výroby stavebních bloků, které obsahují granule zapouzdřené v takové maltě. Zbytky obsahující síru jsou především ty, které vznikají spalováním uhlí například při odsíření kouřových plynů.

Dosavadní stav techniky

Z US Patentu č. 4,344,796 je známa výroba vytvrditelných prostředků založených na zbytcích po spalování, které pocházejí z pece s fluidním ložem. Tato publikace navrhuje smíchat takové zbytky po spalování s poletavým popínkem, díky čemuž se získá vytvrditelný prostředek nebo malta. Směs se pak upraví do požadovaného tvaru a vytvrdí. US Patent č. 4,344,796 popisuje, že znečištění zbytků po spalování, které pocházejí z pece s fluidním ložem sloučeninami síry je problémem a usiluje o vytvoření produktu, který by se dal využít jako materiál na opravu silnic a podobně.

Další zdroj zbytků obsahujících síru je čištění kouřových plynů například z tepelných elektráren spalujících uhlí pomocí suchého i mokrého způsobu odsíření, které jsou dobře známy. V tomto případě zbytky obsahují sloučeniny síry jako je sádra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Je známo, že při zpracování těchto zbytků na stabilní granule mohou vzniknout problémy. Z důvodu přítomnosti síry v těchto zbytcích, mají vzniklé granule vyráběné a tvrzené podle US Patentu

č. 4, 344,796 nízkou soudržnost a v některých případech se dokonce samovolně rozpadají. To se přičítá tvorbě ettringitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$). Během tvrzení se ettringit tvoří především v teplotním rozmezí 35°C až 50°C . Při vyšších teplotách, v rozsahu 50°C až 90°C jeví ettringit tendenci se rozkládat a vápník a hliník se uvolňují za tvorby hydrátů hlinitanu vápenatého. Po vytvrzení vzniká ettringit pod vlivem volného CaO a Al_2O_3 , který je přítomen v poletavém popílku. Rozpínavý ettringit způsobuje, že se granule snadno rozpadají.

EP-A-346992 popisuje řešení tohoto problému, při kterém se uhelný popel, který obsahuje volný CaO a CaSO_4 mísí s poletavým popílkem, který volný CaO a CaSO_4 neobsahuje, směs se tepelně zpracuje a pak granuluje. Po granulaci se granule vytvrzují při 90°C v nasycené vodní páře po dobu 16 hodin.

DE-A-3803409 popisuje směs poletavého popílku a sádry ze zbytků po spalování, ze které se vyrábějí granule začleňované do malty, kdy zahřívací stupeň se provádí po smíchání v páře při teplotě nad 100°C .

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje návod k výrobě granulí, které se snadno vyrábějí, jsou stabilní po dlouhou dobu a které lze použít při výrobě materiálů potřebných pro stavbu silnic, jako je asfalt, stavebních bloků a podobně.

Dalším předmětem vynálezu je poskytnutí návodu k výrobě malty bez obsahu cementu s využitím poletavého popílku a poskytnutí návodu k výrobě stavebních bloků s využitím malty bez obsahu cementu a granulí vyrobených ze zbytků obsahujících síru.

Prvním aspektem tohoto vynálezu je poskytnutí návodu pro zpracování zbytků obsahujících síru a poletavý popílek na tvrzené granule, který zahrnuje kroky

(a) smísení zbytků s poletavým popílkem a vodou na granulovatelnou směs, ve které je množství poletavého popílku nižší než 20%, s výhodou nižší než 17% relativní hmotnosti celkového množství poletavého popílku a zbytků,

(b) granulování této směsi a

(c) podrobení granulí tepelnému působení, díky kterému dojde k vytvrzení.

S výhodou je celkové množství CaO (včetně Ca(OH)_2 přepočítaného na CaO) v poletavém popílků přinejmenším 1.5% hmotnostních, a zvláště je celkové množství CaO v poletavém popílků v rozmezí 1.5 až 5.2% hmotnostních.

S výhodou je v granulovatelné směsi množství zbytků nižší než 90% relativní hmotnosti celkového množství poletavého popílku a zbytků.

Aby vznikl snadno granulovatelný přípravek, je vhodné, aby použité množství vody bylo nižší než 18% hmotnostních celého přípravku.

Výhodou tohoto vynálezu je, že poskytuje metodu, pomocí které lze chemicky vázanou síru ve zbytcích, jako je sádra, jejichž zvyšující se množství představuje hrozbu životnímu prostředí, odpovídajícím způsobem zpracovat. Ve srovnání se způsobem podle EP-A-346992 se podle tohoto vynálezu používá méně poletavého popílku a zároveň není nutné užívat poletavého popílku, který neobsahuje žádný CaO ani CaSO_4 . Jak již bylo zmíněno, CaO může být v poletavém popílků přítomen. Navíc se zjistilo, že tepelné působení předcházející granulaci popsané v EP-A-346992 lze vynechat. V tomto vynálezu se směs poletavého popílku a zbytků obsahujících síru s výhodou granuluje bez předchozího tepelného působení. V tomto vynálezu může volný Ca(OH)_2 ze zbytků obsahujících síru plně reagovat s SiO_2 z poletavého popílku za tvorby $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a s Al_2O_3 z poletavého popílku za tvorby $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Takto vzniklé minerály jsou stabilní a mají výborné vazebné vlastnosti. Navíc tento postup zabraňuje průběhu jakýchkoliv reakcí, při kterých by

mohl vznikat ettringit. Výše zmíněné minerály se tvoří za podmínek kdy se dříve vytvořený ettringit stává nestabilní a rozkládá se na hydráty hlinitanu vápenatého. Podle tohoto vynálezu nezůstanou žádné produkty reakce pro následnou tvorbu ettringitu. To je podporováno a kontrolováno použitím vhodného tepelného působení během vytvrzování. S výhodou se tepelné působení při vytvrzování granulí provádí při teplotě nižší než 100°C . S výhodou se zahřívá přinejmenším po dobu 12 hodin, ale ne déle než 24 hodin, v teplotním rozmezí 30 až 100°C při relativní vlhkosti přinejmenším 75%. S výhodou se to provádí v parní komoře, která je naplněna nasycenou vodní parou.

Postup podle tohoto vynálezu je vhodný pro zbytky obsahující sádku až do množství 96% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a zbytky s různým poměrem $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Poletavý popílek může být z běžných elektráren spalujících uhlí.

Druhým aspektem tohoto vynálezu je, že poletavý popílek je také použitelný pro výrobu malty bez obsahu cementu. Tato metoda sestává ze smísení poletavého popílku s vápnem a dalšími složkami, tak, aby vznikla směs následujícího hmotnostního složení

- (i) poletavý popílek : maximálně 85%
- (ii) nepovinně, množství písku nepřesahující množství poletavého popílku
- (iii) vápno : 6 až 12%
- (iv) další složky : zbytek

a udržování pH směsi v rozsahu 12.8 až 13.5. Výhodnou další složkou je křemičitan sodný. Maximální obsah poletavého popílku je s výhodou 75%.

Aby se podpořily puzolánové vlastnosti, musí se pH této směsi udržovat v rozsahu 12.8 až 13.5. Jak již bylo zmíněno, lze nahradit část poletavého popílku v maltě jinou substancí, která se skládá z malých částic jako je písek. Malta vyráběná metodou podle tohoto vynálezu tvoří stabilní matici díky kontrole reakčních produktů přítomných

v nezpracovaných materiálech jako je Ca(OH)_2 a Al_2O_3 .

Do celkové koncepce vynálezu patří také to, že výše popsané granule a malta se zpracují na stavební bloky, které jsou stabilní a vhodné pro konstrukční účely. Proto vynález také poskytuje metodu pro výrobu stavebních bloků obsahujících granule, která sestává z následujících kroků

(a) nasycení granulí, vyrobených způsobem popsaným výše, vodou,

(b) smísení nasycených granulí podle bodu (a) s maltou bez obsahu cementu, vyrobenou způsobem popsaným výše, v hmotnostních poměrech v rozsahu:

granule : 60 až 80%

malta : 40 až 20%

(c) protřesení směsi z bodu (b),

(d) stlačení protřesené směsi z bodu (c) a

(e) vytvrzení stlačené směsi z bodu (d) po dobu v rozsahu 2 až 8 hodin při teplotě v rozsahu od 30 do 100°C a při relativní vlhkosti přinejmenším 70%.

Tento způsob přidání malty ke granulím vede k dobré distribuci a zapouzdření jednotlivých granulí v maltě, protože se vytvoří tenká vrstva malty kolem každé granule. Protože granule jsou nasycené vodou, voda migruje do vazebné vrstvy malty obklopující granule a výsledkem je stabilizace vazby. Granule se ukládají do malty na rozdíl od mísících metod dříve známých z této problematiky.

Výsledný stavební blok podle tohoto vynálezu je charakterizován tím, že obsahuje maximálně 20% poletavého popílku a přinejmenším 50% zbytků obsahujících síru z celkového množství poletavého popílku a zbytků. Zbytky obsahujících síru mají s výhodou nižší obsah než 70% stavebního bloku.

Vynález je dále ilustrován příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zbytek po odsíření kouřových plynů o složení uvedeném v tabulce 1 byl zpracován způsobem známým z této problematiky. 4 kg zbytku obsahujícího síru se přidalo k 13,5kg poletavého popílku o složení uvedeném v tabulce 2. Nejprve se směs nasucho mísila po dobu jedné minuty pak se přidalo 3,2 l vody a pokračovalo se v míchání ještě po dobu dvou minut. Získaná směs se granulovala granulovacím kotoučem. Získané granule se vytvrzovaly po dobu 14 hodin při teplotě 90°C v prostředí nasyceném parou. Podíl granulí o průměru mezi 8 a 10 mm se oddělil a podrobil tlakovému testu. Pevnost v tlaku byla 25 kg. Vytvrzené granule se sytily vodou tak, že se umístily pod vodou při teplotě 4°C. Po 12 dnech poklesla pevnost v tlaku na 15 kg a po 25 dnech se granule rozpadly. Při vystavení nasycených granulí světlu trval proces rozpadu 32 dní.

Za použití týchž výchozích surovin se směs připravila podle tohoto vynálezu. Směs obsahuje 15 kg zbytků obsahujících síru a 2,5 kg poletavého popílku. Další zpracování bylo provedeno tak, jak je popsáno výše. Pevnost v tlaku vytvrzených granulí byla 45 kg. Po umístění pod vodou za výše popsaných podmínek byla pevnost v tlaku stále 45 kg. Tato hodnota se udržela až po dobu 300 dní. Metodou difrakce rentgenového záření se zjistilo, že se netvoří žádný ettringit ani thaumasit.

Tabulka 1

Složení zbytků obsahujících síru (% hmotnostní)

	rozsah %
Ca(OH)_2	0.1 až 8
Cl	0.01 až 6
SO_3	0.1 až 65
SO_4^{2-}	1 až 65
H_2O	0 až 55

Tabulka 2

Složení poletavého popílku (% hmotnostní)

	rozsah %
SiO_2	43.3 až 69.6
Al_2O_3	12.2 až 25.4
Fe_2O_3	7.3 až 11.1
CaO	1.5 až 5.2
MgO	0.33 až 1.3
Na_2O	0.16 až 0.35
K_2O	0.72 až 3.68
TiO_2	0.80 až 2.20
P_2O_3	0.18 až 0.75
SO_3	0.10 až 1.8
C	1.3 až 14.4

Příklad 2

Granule vyrobené podle tohoto vynálezu, tak jak je

popsáno v Příkladu 1 se smísily běžným způsobem s pískem cementem a vodou, směs se protřásla a stlačila do stavebních bloků. Dva dny po vytvrzení byla mez pevnosti 21 N/mm^2 a po 35 dnech se stavební bloky rozpadly.

Směs připravená podle tohoto vynálezu obsahuje poletavý popílek, vápno a křemičitan sodný v poměru 70% poletavého popílku, 10% vápna a 20% křemičitanu sodného. pH směsi se udržovalo v rozsahu 12.8 až 13.5. Do této směsi se umístily granule vyrobené podle tohoto vynálezu, tak jak je popsáno v Příkladu 1 a takto získaný prostředek se stlačil do bloků a vytvrdil stejně jak je popsáno v předešlém případě pro granule. Čas tvrzení byl, ale 2 až 8 hodin. Poměr granulí k maltě byl 70 : 30 na hmotnost. Po vytvrzení byla pevnost v tlaku 20 N/mm^2 a tato hodnota se nezměnila ani po skladování v délce 100 dní bez jakékoliv závislosti na tom, zda skladování probíhalo pod vodou nebo mimo ni.

Pro srovnání se smíchal poletavý popílek o složení podle Tabulky 2 s 8% vápna, 5% křemičitanu sodného a 4% dalších přísad dokud nevznikla homogenní směs. pH směsi bylo 12.7. Tato směs se použila jako malta pro výrobu stavebních bloků tak jak je popsáno výše. Po 7 dnech po výrobě byla celková pevnost 6.2 N/mm^2 a rozpad začal 4 týdny po vyrobení.

Stejný poměr poletavého popílku, vápna a křemičitanu sodného se použil pro výrobu maltových bloků, ale pH se udržovalo na hodnotě 13.3 pomocí různých přísad. Pevnost takových bloků byla 20.5 N/mm^2 a nezměnila se ani po 250 dnech po vyrobení.

Ve výše popsáných metodách je vhodným zdrojem vápna křída (uhličitan vápenatý).

Průmyslová využitelnost

Získané granule a malty jsou využitelné ve stavebnictví například při opravách silnic.

~~E.J.
41254~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob zpracování zbytků obsahujících síru a poletavého popílku na tvrzené granule, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky

(a) smísení zbytků s poletavým popínkem a vodou na granulovatelnou směs,

(b) granulování této směsi a

(c) podrobení granulí tepelnému působení, díky kterému dojde k vytvrzení,

a že ve zmíněné granulovatelné směsi je množství poletavého popílku nižší než 20% relativní hmotnosti z celkového množství poletavého popílku a zbytků.

2. Způsob podle patentového nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství poletavého popílku je nižší než 17% relativní hmotnosti z celkového množství poletavého popílku a zbytků.

3. Způsob podle patentového nároku 1 nebo 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že celkové množství CaO (včetně Ca(OH)_2 přepočítaného na CaO) v poletavém popínku je přinejmenším 1,5% hmotnostních.

4. Způsob podle patentového nároku 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že celkové množství CaO v poletavém popínku je v rozsahu 1.5 až 5.2% hmotnostních.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích patentových nároků v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství vody je nižší než 18% hmotnostních celkového složení.

6. Způsob podle kteréhokoliv z patentových nároků 1 až 5 v y z n a č u j í c í s e t í m, že ve zmíněné granulovatelné směsi je množství zbytků nižší než 90% relativní hmotnosti z celkového množství poletavého popílku a zbytků.

7. Způsob podle kteréhokoliv z patentových nároků 1 až 6 v y z n a č u j í c í s e t í m, že zbytek je zbytek z odsíření kouřových plynů po hoření uhlí a obsahuje sádro.

8. Způsob podle kteréhokoliv z patentových nároků 1 až 7

v y z n a č u j í c í s e t í m, že tepelné působení nutné k vytvrzení se provádí zahřátím granulí na teplotu v rozsahu 30 až 100°C po dobu v rozsahu od 12 do 24 hodin při relativní vlhkosti přinejmenším 75%.

9. Způsob výroby malty bez obsahu cementu z poletavého popílku, který zahrnuje kroky smísení poletavého popílku s vápnem a dalšími složkami na směs obsahující

- (i) poletavý popílek : maximálně 85 % hmotnostních
- (ii) nepovinně, množství písku nepřesahující množství poletavého popílku
- (iii) vápno : 6 až 12% hmotnostních
- (iv) další složky : zbytek

a udržování pH směsi v rozsahu 12,8 až 13,5.

10. Způsob podle patentového nároku 9 v y z n a č u j í c í s e t í m, že maximální obsah poletavého popílku je 75%.

11. Způsob výroby stavebních bloků v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky

(a) nasycení granulí, vyrobených podle kteréhokoliv z patentových nároků 1 až 8, vodou,

(b) smísení nasycených granulí z bodu (a) s maltou bez obsahu cementu vyrobenou způsobem podle patentového nároku 9 v hmotnostních poměrech v rozsahu

granule : 60 až 80%

malta : 40 až 20%

(c) protřesení směsi z bodu (b), (d) stlačení protřesené směsi z bodu (c) a

(e) vytvrzení stlačené směsi z bodu (d) po dobu v rozsahu 2 až 8 hodin při teplotě v rozsahu od 30 do 100°C a při relativní vlhkosti přinejmenším 70%.

12. Stavební blok obsahující směs poletavého popílku a přinejmenším 50% hmotnostních zbytků obsahujících síru z hoření fosilních paliv, v y z n a č u j í c í s e t í m, že množství poletavého popílku je nižší než 20% relativní hmotnosti poletavého popílku a zbytků.