



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.07.76 (P. 191029)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.² B01J 2/12

Twórca wynalazku: Louis David Friedman

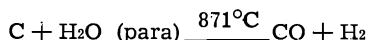
Uprawniony z patentu: FMC Corporation, Filadelfia (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania granulek z popiołu lotnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulek z popiołu lotnego w celu jego utylizacji a zwłaszcza sposób zagęszczania popiołu lotnego w celu uzyskania zagęszczonych granulek.

W opisie patentowym St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 850 839 opisano proces wytwarzania gazu syntezowego przez przepuszczanie pary poprzez ~~żoło~~ fluidalne stałych cząsteczek materiału węglowego. Gaz syntezowy stanowi mieszaninę wodoru i tlenu węgla a tworzenie się go z węgla i pary wodnej, znane jako reakcja gazu wodnego może być zilustrowane następującym równaniem teoretycznym:



W wysokiej temperaturze i w obecności katalizatora zachodzi konwersja gazu syntezowego do metanu lub syntetycznego gazu ziemnego co znane jest przy wytwarzaniu energii i paliw. Technologia taka jest w trakcie intensywnych badań jako część całokształtu prac nad praktycznym systemem zgazowania węgla. Przy prowadzeniu opisanego w wyżej wymienionym opisie patentowym procesu, wysoce endotermiczną reakcję węgla z parą podtrzymuje się strumieniem opadających w dół poprzez strefę zgazowania, ogrzanych granulek skąd są one odprowadzane do fluidalnej strefy ogrzewania zasilanej gorącymi gazami spalinowymi, po czym ponownie ogrzane granulki zawraca się do generatora gazu i zawraca do ponownego obiegu.

Granulki te stanowią twarde ogniotrwałe czą-

2

steczki o dostatecznej gęstości, przy czym nie ulegają one fluidyzacji w strefie zgazowania ale przechodzą w dół przez medium fluidyzacyjne przekazując zawarte w nich ciepło do środowiska zgazowania.

Pożądane jest, aby granulki miały kształt o średnicy około minus 6,35—12,7 mm, korzystnie około minus 9,525 mm. Co więcej, jest istotne aby granulki wykazywały inne właściwości takie jak: ciepło właściwe w granicach 0,230—0,275, ciężar właściwy około 2,30—4,00, temperaturę topnienia lub mięknięcia około powyżej 1093°C i były odporne na wykruszanie się i ścieranie. Wykruszanie się granulek oznacza pękanie lub łuszczenie się granulek na skutek wstrząsów cieplnych przy zetknięciu się z gorącymi gazami w komorze spalania. Zużycie wskutek tarcia oznacza ścieranie się granulek w trakcie przechodzenia między i poprzez generator gazu i komorę spalania.

Chociaż wiele spośród ognioodpornych materiałów spełnia poprzednio wymienione wymagania, są one jednak zbyt drogie do wytwarzania gazu na szeroką skalę.

W rzeczywistości oszacowano, że gdyby chciano produkować wystarczającą ilość gazu syntezowego metodą fluidyzacyjną zgazowania węgla, to zapotrzebowanie na granulki wyniosłoby 4536000 kg granulek dla metanizacji 7079250 m³ syntetycznego gazu ziemnego dziennie, co wymaga minimum fabryki o produkcji w skali przemysłowej. Wyma-

gałoby to dziennej dostawy węgla w ilości 24.605 ton dla dostarczenia do procesu dostatecznej ilości węgla.

Najbardziej ekonomicznym źródłem spośród olbrzymiej ilości materiałów ognioodpornych jest pozostałość nieorganiczna lotnego popiołu, który pozostaje po zużytkowaniu węglowej substancji reagującej. Były propozycje utylizacji gorącego rozdrobnionego popiołu węglowego do dostarczania do generatora gazu syntezowego ciepła przenoszonego przez fluidyzowane stałe cząstki węglowe.

Tak więc, opisy patentowe St. Zjedn. Ameryki nr 2.654.665 i nr 3.620.697 ujawniały procesy, w których strumień gorącego rozdrobnionego popiołu z komory spalania zasila generator gazowy tworząc mieszaninę fluidyzowanego popiołu i węgla. Powoduje to jednak trudności w oddzieleniu oziębionego popiołu od nieprzereagowanego węgla, ponieważ zdolność utrzymywania się na powierzchni cieczy cząsteczek węgla i popiołu jest prawie taka sama. Można temu zapobiec przez prowadzenie procesu w komorze spalania w podwyższonej temperaturze wystarczającej do tego, by cząsteczki popiołu stały się lepkie i przyczepiały się jedna do drugiej tworząc ciężkie aglomeraty, jak to podano w opisie patentowym St. Zjednoczonych Ameryki nr 3.171.369. W sposobie tym kontrola przebiegu procesu jest jednak uciążliwa a zlepione agregaty są za duże aby mogły być użyte jako rozdrobniony środek do wymiany ciepła.

Z opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 328 180 znane jest wykorzystywanie lotnego popiołu węglowego znanego jako agregat lekki. Materiał ten posiada strukturę rozluźnioną i napęczniałą i wytwarza się go przez wypalanie wilgotnych granulek z lotnego popiołu. Chociaż agregaty lekkie przydatne są w mieszankach betonowych i blokach żużlowych to jednak do zastosowania ich jako nośniki wymiany ciepła w fluidalnym generatorze gazowym para — węgiel brak im poprzednio wymienionych właściwości jak: wysokie ciepło właściwe, odporność na kruszenie się, na ścieranie oraz pożądaną ognioodporność.

Wobec powyższego, uważa się, że dotychczas nie opracowano zadowalającego rozwiązania wytwarzania nośników ciepła z popiołu węglowego przydatnych w fluidyzacyjnym urządzeniu do zgazowania węgla.

Według wynalazku granulki zagęszczonego popiołu węglowego, przydatne jako nośnik wymiany ciepła do dostarczania ciepła złożu fluidalnemu węglowego generatora gazowego wytwarza się sposobem polegającym na sortowaniu lotnego popiołu w celu otrzymywania frakcji o wielkości mniejszej od 200 mesh, nawilżaniu przesortowanej frakcji dostateczną ilością wody w celu uformowania surowych granulek, sortowaniu surowych granulek, bębnowaniu przesortowanych surowych granulek w celu upakowania cząsteczek, aż do wycisnięcia z nich nadmiaru wody i pozostałości wilgoci wynoszącej około 10—20%. Podczas bębnowania wymienione granulki opyla się popiołem lotnym z etapu wstępnego sortowania o wielkości — 200 mesh w celu absorpcji wycisniętej wody i zapobieżenia przez to aglomeracji, suszenia w celu

usunięcia z granulek niezwiązanej wody, wstępnego spieknięcia w temperaturze od około 538°C do zakresu około 70—90% absolutnej temperatury mięknięcia popiołu i spieknięcia w temperaturze 70—300% absolutnej temperatury mięknięcia popiołu.

Popiół lotny jest to unoszona z powietrzem nieorganiczna pozostałość ze spalania sproszkowanego węgla, tak jak w złożu fluidalnym kotła w elektrowni. Tworzy się on także przy fluidyzacyjnym zgazowaniu węglowych ciał stałych i węglowodnorodnych w procesie otrzymywania gazu syntezowanego w reakcji gazu wodnego.

Skład chemiczny popiołu lotnego mieści się zazwyczaj w następujących granicach:

	Zawartość %
węgiel (pozostałość)	— 0,1—16,0
krzemionka	— 37,0—60,0
tlenek glinowy	— 15,0—30,0
tlenki żelaza	— 5,0—20,0
siarka	— 0,0—3,0
tlenki alkaliczne	— 3,0—9,0

W sposobie według wynalazku, surowe granulki przygotowuje się z popiołu lotnego o ciężarze nasypowym około 1,0—1,4 i przesortowanego na sicie 25 mesh. Frakcję + 25, która stanowi głównie klinkier odrzuca się. Frakcję — 25 mesh rozdrabnia się przez zginiatanie, aż prawie cały materiał zostanie rozdrobniony do poniżej 200 mesh.

W celu otrzymania jak najbardziej spoistego nośnika ciepła ważnym jest, by indywidualne cząstki popiołu upakowane były przed wypalaniem tak szczelnie jak to tylko jest możliwe. Aby ten stan osiągnąć rozpoczyna się proces przez dobre rozdrobnienie popiołu lotnego. Pożądanym jest, by w materiale przechodzącym przez sito 200 mesh było 95% cząstek drobniejszych od 325 mesh a korzystnie, aby 70% miało wymiary mniejsze niż 10—20 mikronów, z korzystną porcją około 10—15% w przedziale 5 mikronów. Trwałe ubijanie cząstek potęguje się w obecności substancji aktywującej poślizg cząstek popiołów przez zwiększenie smarności.

Przykładami czynników wzmagających poślizg są bentonit, kaolinit lub inne glinopodobne minerały, krzemian sodu, polimery karboksywinylowe, składniki kauczukowe i fosforan glinowo-sodowy. Tam gdzie popiół lotny zawiera znacznie więcej niż około 7% wolnego węgla, trzeba go usunąć, w przeciwnym wypadku otrzyma się granulki porowate o niskiej gęstości. Zupełnie wolny od węgla popiół otrzymuje się łatwo przez ogrzewanie popiołu lotnego do czerwoności, do temperatury około 760°C w powietrzu dla wypalenia pozostałego węgla.

Przesortowany jak wyżej popiół spryskuje się drobno rozpyloną wodą z taką szybkością by wytworzyć surowe granulki z uniknięciem tworzenia się wilgotnych grudek. Do czynności tej używa się urządzenia do granulowania. Surowe granulki składają się z nabudowanych na siebie warstw popiołu lotnego. W celu otrzymania jednolitego produktu, sortuje się surowe granulki do żądanej średnicy, która w skali sitowej wynosi 6—8 tak, by w końcu sprasowane granulki nadawały się do zastosowania jako rozdrobniony materiał służący do wymiany

ciepła w połączeniu ze złożem fluidalnym urządzenia do zgazowania węgla.

Granulki o większych wymiarach pozostałe po przesiewaniu poddaje się suszeniu, rozdrabnianiu przez zgniatanie i mieszaniu ze świeżym popiołem — 25 mesh. Mieszankę zawraca się do obiegu w celu przekształcenia w dodatkowe surowe granulki.

Przesortowane surowe granulki bębnuje się w celu wyciśnięcia nadmiaru wody i lepszego ubicia cząstek. Do bębna dodaje się około 5–10% wagowych suchego rozdrobnionego pyłu o tych samych wymiarach co zawartość w bębnie, w celu osuszenia powierzchni granulek, które stały się wilgotne przez wyciśnięcie wody. Zapobiega to tworzeniu się aglomeratów, które mają niską wytrzymałość mechaniczną. Na ogół, poddaje się bębnowaniu surowe granulki — 6 aż do +8 mesh, z nadmiarem wysuszonego popiołu lotnego w ciągu 15 do 30 minut, po którym to czasie zawartość pozostałej wilgoci wynosi około 20–40% wagowych. Następnie granulki przesiewa się w celu oddzielenia pyłu, suszy w celu usunięcia niezwiązanej wody, hartuje w temperaturze od około 538°C do do temperatury wynoszącej około 70–90% temperatury mięknięcia popiołu, po czym granulki spieka się. Spiekanie prowadzi się w temperaturze pomiędzy około 70–90% absolutnej temperatury mięknięcia popiołu, jednak nie niższej od około 982°C. Na przykład popiół z węgla Illinois 6 mięknie w powietrzu w temperaturze 1232–1289°C i sporządzone z niego granulki korzystnie spieka się w temperaturze około 982–1066°C. Normalnie, im wyższa jest temperatura spiekania, tym mocniejsza jest granulka, ale w żadnym wypadku temperatura nie może na tyle być wysoka, by spowodować stopnienie granulki.

W wyniku spiekania granulka kurczy się, czemu towarzyszy wzrost ciężaru właściwego przekraczający na ogół wartość 2,0 zwykle około 2,2 do 2,3. Przy zawartości do około 10% tlenku glinowego w popiele lotnym temperatura mięknięcia granulek może wzrosnąć do około 1149°C. Inne dodatki jak krzemionka i zdyspergowana glina także wpływają na wzrost temperatury mięknięcia granulek. Pożądany stopień rozdrobienia tych dodatków wynosi — 200 mesh i poniżej.

Granulki wytworzone sposobem według wynalazku poddaje się następującym próbom.

1. Próba na przyspieszone ścieranie w strumieniu powietrza.

Próbkę na przyspieszone ścieranie w strumieniu powietrza przeprowadza się przy zastosowaniu aparatury składającej się z 1 litrowej kolby Erlenmayera z wyciętym w dnie otworem o średnicy 25,4 mm pokrytym siatką z nierdzewnej stali o wymiarach 10 mesh, rotametrze do pomiaru ilości suchego powietrza używanego do mieszania próbki, przez który powietrze powinno być dostarczane równomiernie, korki kolby ścięte wkłęsło aby zabezpieczyć próbkę przed powstawaniem przestrzeni martwych. Wszędzie tam gdzie to jest wymagane stosuje się znormalizowane przewody i urządzenia, a więc sprzęt do analiz sitowych, wytrząsarkę i znormalizowane sita, sprzęt do usuwania piasku,

piec do obróbki wstępnej wraz z wyposażeniem.

Reprezentatywną próbkę otrzymuje się przez odpiasecznienie dostarczonej do badań próbki zbiorczej. Próbkę tę przesiewa się w celu otrzymania około 200 gramów frakcji przechodzącej siatki sita 2 i 7 mesh. W badaniu na przyspieszone ścieranie w strumieniu powietrza, 30 g próbkę, przygotowaną jak podano wyżej, waży się z dokładnością do $\pm 0,01$ g i umieszcza w odwróconej kolbie Erlenmayera. Suche powietrze doprowadza się przez dyszę i wkłęsły korek w ciągu jednej godziny z szybkością 172,7 Nm³/minutę. Powietrze podnosi próbkę i rzuca ją na górę kolby. Powietrze z cząstkami o wymiarach mniejszych od 10 mesh uchodzi przez otwór o średnicy 25,4 mm.

Po jednogodzinnej próbie materiał zostaje przesiany na sicie 10 a pozostałość na sicie waży się. Wynik badania w strumieniu powietrza stanowi % pozostałego materiału na sicie 10 w stosunku do ciężaru całej próbki. Zużycie na skutek przyspieszonego ścierania w strumieniu powietrza określa się następująco:

$$\text{A. Zużycie na skutek ścierania w strumieniu powietrza} = \frac{\text{Waga całości próbki} - \text{waga pozostałości na sicie 10 po badaniu}}{\text{waga całej próbki}} \times 100$$

F. Odzysk próby w strumieniu powietrza = 100 — straty na ścieraniu

2. Badanie ścierania na gorąco.

Granulki w ilości około 800 g poddaje się fluidyzacji gazem w temperaturze 1038°C, podnosi około 6 metrów do sekcji rozszerzonej, gdzie przetrzymuje się je w temperaturze 704–816°C i potem opuszcza na dół. Postępowanie to powtarza się w ciągu 18 godzin, cyklami trwającymi 3,2 minuty. Strata na wadze próbki podczas tej obróbki jest ilościową miarą zużycia przy ścieraniu. Wynalazek przedstawiony jest szczegółowiej w następujących przykładach postępowania. We wszystkich przykładach popiół lotny stanowi próbkę pochodzącą ze spalania węgla Illinois 6 w przemysłowej komorze spalania węgla o złożu fluidalnym. Warunki techniczne popiołu lotnego są następujące:

Analiza sitowa % wagowy

+10 mesh	0,2
+45 mesh	7,5
+120 mesh	8,2
+230 mesh	0,05
+325 mesh	81,57
mocny łupek	2,48
wilgoć	0,09
substancje lotne	7,03 (węgiel + wilgoć)

Analiza chemiczna na bazie pozbawionej wilgoci.
Skład chemiczny % wagowy

Al	— 9,4
Ca	— 2,4
Cu	— 0,1
Fe	— 14,8
Mg	— 0,54
K	— 0,88
SiO ₂	— 45,7

Ti	—	0,91
P jako PO ₄	—	0,46
S	—	2,97
CO ₂	—	0,01
Cl	—	brak
Na	—	1,21

Popiół sortuje się na sitach o numerze między 25 i 48 mesh. Odrzuca się materiał gruboziarnisty a przesianą frakcję wprowadza do młyna kulowego i bębnuje, aż do osiągnięcia stopnia rozdrobnienia dostatecznego, by znaczna część przeszła przez sito 200 mesh. Bębnowanie przeprowadza się w laboratoryjnym młynie kulowym o pojemności około 2.202 litrów stosując 12,7 mm porcelanowe kulki. Po około 8—16 godzinach osiąga się optymalną wielkość i rozrzut cząstek.

Przesortowany jak wyżej popiół lotny o wielkości — 200 mesh umieszcza się w urządzeniu do granulowania na przykład w bębnie lub pochyłonej panwi rotacyjnej. Maszynę wprowadza się w ruch i do popiołu dodaje się wody celem zainicjowania formowania się granulek. Ważnym jest, by granulki formowały się przez stopniowe nakładanie się warstw z cząstek popiołu. Jeżeli stosuje się nadmiar wody lub dodaje się ją za szybko, wtedy powstają wilgotne grudki popiołu o małej wytrzymałości mechanicznej. Unika się tego przez ostrożne nawilgacanie popiołu bardzo drobno rozpylonym strumieniem wody, uregulowanym tak, by wprowadzać akurat dostateczną ilość wody dla zainicjowania formowania się kuleczek popiołu, których wymiary rosną w miarę przyłączania się świeżych cząstek suchego popiołu. Proces narastania kontynuuje się tak długo, aż większość surowych granulek osiągnie wymiary rzędu 4—6 mesh dostarczając zagęszczonego rozdrobnionego wymiennika ciepła o korzystnych wymiarach.

Następnie surowe granulki sortuje się i frakcję o stopniu rozdrobnienia rzędu —4 do +6 lub —4 do +8 mesh zatrzymuje się do następnej obróbki cieplnej. Frakcję o wymiarach większych można wydzielić i zawrócić spowrotem do procesu przez suszenie i rozdrabnianie za pomocą zginiatania z początkowym świeżym popiołem — 25 mesh. Jak to uprzednio wykazano, w trakcie obróbki na gorąco ma miejsce znaczne kurczenie się granulek. W związku z tym, należy wybierać surowe granulki większe od wielkości wymaganej dla granulek zagęszczonych. W ten sposób surowe granulki o stopniu rozdrobnienia 4—6 mesh w końcowym produkcie będą miały stopień rozdrobnienia 6—8 mesh.

Przesortowane jak wyżej surowe granulki umieszcza się w młynie kulowym i bębnuje, by spowodować upakowanie się cząstek lotnego popiołu. W trakcie bębnowania dzięki naciskowi cząstki popiołu zostają zmuszone do ściślejszego związania się ze sobą, z przestrzeni pośredniej między cząsteczkami zostaje wyciśnięta woda i zbiera się ona na powierzchni granulek w postaci wilgotnej błony. W celu zabezpieczenia przed aglomeracją, granulki opyla się popiołem lotnym o stopniu rozdrobnienia — 200 mesh dla zaabsorbowania warstewki wody. Bębnowanie i opylanie

kontynuuje się tak długo, aż zostanie wyciśnięty nadmiar wody, co następuje zwykle po około 15—30 minutach. Ilość dodawanego przesortowanego popiołu lotnego — 200 mesh, potrzebna do absorpcji nadmiaru wody wynosi do około 5—10% wagowych w stosunku do wagi początkowo uformowanych świeżych tabletek. Po wyciśnięciu nadmiaru wody, tabletki zawierają zazwyczaj około 20—40% wilgoci szczątkowej.

Fowyższe surowe granulki poddaje się suszeniu w celu usunięcia co najmniej wody niezwiązanej, to jest wody, która jest niezwiązana chemicznie, tak jak wodziany. Suszenie prowadzi się w temperaturze poniżej 150°C, korzystnie w temperaturze około 90—120°C. W próbach laboratoryjnych jako źródło ciepła stosuje się piec muflowy. Wysuszone granulki poddaje się hartowaniu przez ogrzewanie ich w dostatecznej temperaturze, w wyniku czego zachodzi spadek liczby krystalicznych jednostek w morfologii granulki. Tę zwiększoną jednolitość struktury stwierdzono w widmie rentgenowskim granulki. Stan ten wizualnie potwierdza jednolity brunatnawy kolor przez całą strukturę granulki, właściwy dla konwersji tlenków żelaza głównie na α -Fe₂O₃ w postaci hematytu. W trakcie tego ogrzewania powinno się pozwolić na spalenie pozostałości węgla w popiele. Jeżeli pozostaje więcej niż około 3—5% węgla, to jego obecność zakłóci końcowe ogrzewanie lub spiekanie dając w rezultacie słabe granulki.

Na ogół konwersję surowych granulek przeprowadza się tak jak opisano powyżej przez ich ogrzewanie w temperaturze w zakresie około 70—90% temperatur spiekania popiołu lotnego, zazwyczaj w granicach 538—1038°C. Ten okres ogrzewania kontynuowany jest aż do wystąpienia wyżej wymienionych morfologicznych zmian, na ogół przez około 0,5—16 godzin, w zależności od rodzaju popiołu lotnego i jego przygotowania np. do warunków sortowania i suszenia surowych granulek. Po okresie wstępnego spiekania przez ogrzewanie, granulki poddaje się odpowiednio działaniu dostatecznej temperatury, by zaszło dalsze spiekanie i została zakończona obróbka cieplna.

Przykład I. Postępując podanym wyżej sposobem 200 g lotnego popiołu z węgla Illinois nr 6 rozdrobniono na proszek w młynie kulowym tak, że 95,6% wagowych przeszło przez sito 325 mesh. Przesianą frakcję granulowano nawilżając za pomocą 160 g destylowanej wody. W trakcie prowadzenia granulowania usuwano frakcję o stopniu rozdrobnienia —4 +6 a frakcję —6 bębnowano dalej w celu spowodowania dodatkowego wzrostu granulki, aż do uformowania się granulek głównie o wymiarach —4 +6. Granulki o wymiarach —4 +6 bębnowano w ciągu 60 minut opylając je okresowo 17 g suchego lotnego popiołu o stopniu rozdrobnienia 200 mesh. Opylanie to miało na celu zaabsorbowanie wyciśniętej wilgoci i przez to zabezpieczenie przed przywieraniem jednej granulki do drugiej. Granulki z sześciu szarzy suszono przez noc w dwóch dużych niepolewanych porcelanowych parownikach w temperaturze 110°C. Podczas suszenia ciężar wilgotnych granulek spadł z 2175 g na

1423 g. Następnie wysuszone granulki poddano obróbce cieplnej w temperaturze 760°C w ciągu 2 godzin i potem spiekano przez noc w piecu mufowym w temperaturze 1038°C.

Całkowita wydajność zagęszczonych granulek wynosiła 1345 g, z czego 90% miało wymiary w granicach — 6 + 8 mesh przy czym materiał o wymiarach — 8 stanowił mniej niż 2% wagowych w końcowym produkcie. W tablicy 1 podano dane dla granulek otrzymanych sposobem według wynalazku oraz dane porównawcze.

Tablica 1

Dane z badań granulek z lotnego popiołu na zużycie na skutek ścierania

Materiał badany	Badanie przyspieszonej ścieralności w strumieniu powietrza, Straty na skutek ścierania % wagowy w temperaturze otoczenia	Próby ścieralności na gorąco, straty na skutek ścierania % wagowy w temperaturze 704—1038°C
Granulki sporządzone z nieprzesortowanego popiołu lotnego Illinois 6	96—100	—
Granulki sporządzone z popiołu lotnego Illinois 6 sposobem według wynalazku (przykład I)	15—18	5,0
Handlowy popiół węglowy agregaty lekkie	—	100
Piasek, stopień rozdrobnienia 6—10 mesh (norma USA)	38—69	28—75
Kors, mulit, granulki o średnicy 3,175 mm handlowe, ogólnie odporne	poniżej 1	19—6,5

Przykłady II—X. Przykłady te prowadzono w celu wykazania zależności gęstości granulek od zmian czasu utwardzania w temperaturze 1038°C, od zawartości węgla w lotnym popiele i promotorów upakowania granulek. We wszystkich przypadkach surowe granulki suszono w temperaturze 104°C co najmniej przez 2 godziny. Wmieszano dodatkowy popiół o stopniu rozdrobnienia — 200 mesh, ilość wyrażono w procentach wagowych w mieszanej mieszanki.

Przykłady II, III i IV wykazują, że optymalną odporność na ścieranie i optymalną gęstość granulek osiąga się po 13 godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 1038°C, chociaż granulki w stanie nadającym się do stosowania otrzymuje się już po 1 godzinie w temperaturze 1038°C.

W przykładach V i VI granulki wykonano z lotnego popiołu o stopniu rozdrobnienia — 200 mesh z dodatkiem 1% wagowego bentonitu w przeliczeniu na mieszankę. Zaobserwowano, że bentonit powoduje zwiększenie gęstości granulek w porównaniu z przykładami II, III i IV. Co więcej bentonit w sposób widoczny przyspiesza utwardzenie co wykazano w przykładzie V, w którym utwardzenie prowadzono tylko przez 0,5 godziny i produkt wykazywał dobrą odporność na ścieranie, co stwierdzono na podstawie 85% odzysku.

Przykłady VII i VIII pokazują, że przy identycznym czasie utwardzania, granulki zawierające 1% bentonitu mają wyższe gęstości.

W przykładach IX i X przed granulowaniem popiołu o stopniu rozdrobnienia — 200 mesh spalano w temperaturze 760°C w celu wypalenia węgla. W obu przykładach uzyskano granulki o znacznej gęstości. Z popiołu wolnego od węgla, bez dodatków, otrzymuje się bardziej ścisłe granulki niż w wypadku preparowania granulek z popiołu lotnego zawierającego węgiel (porównaj gęstość z przykładu IX z przykładami II, III, IV lub VII. Wyniki prób i dane dot. przykładów II—X zestawiono w tablicy 2.

Przykłady XI—XV. Przykłady te przeprowadzono w celu określenia wytrzymałości granulek w zależności od zmian w suszeniu i wstępnym spiekaniu surowych granulek w trakcie obróbki cieplnej. Stosowano popiół lotny ze spalania węgla Illinois nr 6. Wyniki zestawiono w tablicy 3. Należy podkreślić, że granulki według przykładu XI, w którym poddano je najdłuższemu okresowi ogrzewania wliczając w to suszenie, wykazywały najlepszą odporność na ścieranie.

Także w przykładach XII i XIII wykazano wysoką odporność na ścieranie potwierdzającą fakt, że granulki były dostatecznie wysuszone i ogrzane. W przykładzie XIV dostarczono niewystarczającą ilość ciepła, co wpłynęło na niską odporność na ścieranie. Oznacza to, że ważne przeobrażenia zachodzące w granulce t.j. redukcja jednostek krystalicznych i konwersja tlenków żelaza do Fe_2O_3 nie zaszła całkowicie. Przykład XV wskazuje na to, że zanim podda się granulki działaniu temperatur celem wstępnego spiekania, niezbędny jest okres suszenia dla usunięcia co najmniej wody nie związanej.

Granulki w przykładzie XV poddane takiej obróbce wykazywały tylko marginesową odporność na ścieranie i uważa się, że taka uboga jakość jest wynikiem zbyt nagłego wydalenia wody w momencie, gdy granulka zetknie się z wysoką temperaturą wstępnego spiekania.

Przykład XVI. W przykładzie tym surowe granulki wysuszone i poddano obróbce cieplnej w piecu o powierzchni 929,03 cm². 15,24 cm głębokie złożo granulek ogrzewano za pomocą przepływającego w dół gazu gorącego utrzymując temperaturę poniżej 121°C, aż do usunięcia całej wilgoci, co stwierdzono za pomocą termopary umieszczonej powyżej i w złożu. Następnie temperaturę zwiększano powoli do wartości między 538—871°C pozwalając na wstępne spiekanie i powolne spalanie się węgla (7,2%) tak, żeby reakcję egzotermiczną

Tablica 2

Gęstości granulek odpornych na ścieranie
z popiołu lotnego

Przykład Nr	Zawartość węglu w po- piele lotnym % wagowy	Dodatki	Czas utwardza- nia w tem- peraturze 1038°C	Wyniki w % wagowych odzysk *)	Gęstość granulek g/cm ³	
					nasypowa	cząstki (woda)
II	6,94	brak	0,5	71,3	1,02	1,89
III	6,94	brak	1,0	78,3	0,98	1,88
IV	6,94	brak	13	90,7	1,06	2,01
V	6,94	1% bentonit	0,5	85,0	1,55	2,62
VI	6,94	1% bentonit	13	79,0	1,40	2,55
VII	6,94	brak	13	97,0	1,49	2,56
VIII	6,94	1% bentonit	13	81,7	1,32	2,87
IX	0,1	posypywano po- piólem	13	72,5	1,33	3,0
X	0,1	posypywano po- piólem z dodat- kiem 1% bento- nit	13	76,7	1,51	2,84

*) Badanie przyspieszonego ścierania w strumie-
niu powietrza odzyskanych granulek.

były niedostrzegalne. Następnie temperaturę pod-
niesiono do maksimum 1010°C. Cały cykl ogrze-
wania wymagał 28 minut czasu. Granulki były
przez cały czas czerwone dzięki zdolności do kon-
wersji żelaza w Fe₂O₃ (pierwotny popiół lotny za-
wierał 14,8% wagowych Fe).

W rezultacie granulki — 4 do + 6 miały wy-
trzymałość na zgniatanie 21,093 kGr/cm² a podczas
badania na ścieranie przyspieszone w strumieniu
powietrza odzysk wynosił 91%. Gdy granulek nie
poddawano suszeniu w celu usunięcia niezwiązanej
wilgoci i podnoszono szybko temperaturę do 538°C
a potem powoli ogrzewano, czas całkowitego ogrze-
wania do maksimum 1038°C wynosił 21 minut,
górne warstwy granulek były nadtopione i wyka-
zywały duże wzdęcia. Co więcej wewnętrzne
warstwy granulek były czarne, co wskazywało na
to, że Fe₂O₃ nie uległ konwersji w Fe₃O₄.

Tablica 3

Wpływ czasu ogrzewania na wytrzymałość
granulek

Przykład nr	Czas su- szenia w tempera- turze 100°C godziny	Czas w tempera- turze 538— 1066°C godziny	Czas w tempera- turze 1066°C godziny	Próba przyspie- szonej ścieralności w strumie- niu powiet- rza (% odzysku)
XI	16	4,5	0,5	87,4
XII	4	3,0	0,5	84,4
XIII	1	3,0	0,5	83,5
XIV	1	0,75	0,5	32,7
XV	0	5,0	0,5	73,1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulek z popiołu lot-
nego, w którym sproszkowany materiał zwilża się
wodą w ilości dostatecznej do utworzenia granulek
i bębnuje opylając granulki w trakcie bębnowania
w celu zapobieżenia aglomeracji, **znamienny tym**,
że lotny popiół sortuje się dla otrzymania frakcji
o wielkości cząstek poniżej 200 mesh, wydzieloną
frakcję ewentualnie z dodatkiem środka poślizgo-
wego i/lub środka zwiększającego temperaturę
mięknienia popiołu zwilża się wodą w ilości dosta-
tecznej do utworzenia surowych granulek, surowe
granulki sortuje się i przesortowane granulki bęb-
nuje się ubijając, w nich cząstki, aż do wyciśnięcia
nadmiaru wody, opylając w trakcie bębnowania prze-
sortowanym lotnym popiołem o powyższej frakcji
dla zaabsorbowania nadmiaru wody i zapobieżenia
aglomeracji, ubite granulki suszy się dla usunięcia
z nich wolnej wody i ogrzewa w warunkach nie-
spiekania w temperaturze od około 538°C do tem-
peratury wynoszącej 70—90% absolutnej tempera-
tury mięknienia, aż tlenki żelaza ulegną przekształ-
ceniu do α-Fe₂O₃ w postaci hematytowej zaś wę-
giel ulegnie wypaleniu do wielkości pozostałości nie
większej niż 3—5%, po czym spieka się tak trak-
towane, wysuszone granulki w temperaturze wy-
noszącej 70—90% absolutnej temperatury mięknie-
nia popiołu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się 95% lotnego popiołu o wielkości poni-
żej 325 mesh.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
granulki wytwarza się z lotnego popiołu zawiera-
jącego środek poślizgowy.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że
jako środek poślizgowy stosuje się bentonit, kaoli-
nit, krzemian sodowy, polimer karboksywinylowy,
związek typu kauczuk lub fosforan glinowo-sodo-
wy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że granulki wytwarza się z lotnego popiołu zawierającego do 10% środka zwiększającego temperaturę mięknięcia lotnego popiołu.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako środek zwiększający temperaturę mięknięcia lotnego popiołu stosuje się tlenek glinu lub krzemionkę.