

COHb 1/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45523

Kl. 80 a, 9/01

Electricité de France—Service National

Paryż, Francja

Sposób gaszenia lotnych popiołów hydraulicznych, zawierających wolny tlenek wapniowy

Patent trwa od dnia 30 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 22 lipca 1960 r. (Francja).

W patencie francuskim nr 1084672 z 9 czerwca 1953 r. pt. „Sposób wytwarzania cementu z popiołów” właściciel niniejszego patentu opisał wykorzystanie lotnych popiołów hydraulicznych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego, lub węgla brunatnego, dla uzyskiwania hydraulicznego materiału wiążącego. Sposób ten polega zasadniczo na mieszaniu tych popiołów w określonej proporcji z żużlem wielkopieczowym, w celu związania wolnego wapnia, które one zawierają.

W patencie francuskim nr 1229036 z 20 marca 1959 roku pt. „Sposób gaszenia lotnych popiołów hydraulicznych, zawierających wolny tlenek wapniowy” właściciel patentu podał

sposób gaszenia lotnych popiołów, który pozwala wytwarzać za pomocą tak właśnie gaszonych popiołów hydrauliczny materiał wiążący w rodzaju zastrzeżonego przez patent nr 1084672, przy czym otrzymane w ten sposób hydrauliczne materiały wiążące odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami.

Wynalazek niniejszy stanowi rozwinięcie wynalazków chronionych przez te dwa, wyżej wymienione patenty. Z tego względu ma on również na celu uzyskiwanie hydraulicznego materiału wiążącego lub cementu z lotnych popiołów w rodzaju wymienionych w przytoczonych wyżej patentach, przy czym popioły te są poddawane specjalnemu traktowaniu gaszącemu, które stanowi przedmiot niniejszego wynalazku.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Albert Cochery i Francis Diernat.

Było już podawane w przytoczonych wyżej patentach, że popioły pochodzące ze spalania węgla brunatnego, a zwłaszcza węgla brunat-

nego pochodzącego z Prowansji, odznaczają się właściwościami hydraulicznymi, spowodowanymi klinkieryzacją glinowo — wapiennych przerostów w płomieniu palenisk. Wiele czynników wpływa na warunki tej operacji, a zwłaszcza, ale nie wyłącznie:

pochodzenie i skład chemiczny węgla
drobnoziarnistość węgla sproszkowanego
temperatura płomienia
okres czasu przebywania w płomieniu
traktowanie popiołów w kotłowni
sposób odzyskiwania popiołów itd.

W tych warunkach skład chemiczny lub fizyczny popiołu zmienia się w pewnej mierze i dlatego różne są jego właściwości chemiczne, fizyczne lub hydrauliczne.

Jedną z poważnych wad stanowi zawartość w popiele różnych ilości wolnego tlenu wapniowego (CaO), którego uwadnianie, dla uzyskania gaszonego wapna Ca(OH)_2 , pociąga za sobą zjawiska pęcznienia i rozpadania się mas, zapraw i betonów.

Jednakże były już proponowane sposoby, które pozwalają na wykorzystywanie tych popiołów w składzie zapraw, a ponadto wskazywano na dodawanie tych popiołów do materiału wiążącego wapno, na przykład do żużla wielkopieczowego. A zatem ze względu na bezpieczeństwo trzeba, aby procentowa zawartość żużla w tej mieszaninie żużla i popiołu była zawsze większa od ilości ściśle niezbędnej dla związania całości wapna pochodzącego z popiołu.

Było proponowane również traktowanie popiołów w sposób gaszący wapno i przemienianie go w wapno gaszone Ca(OH)_2 przed zastosowaniem popiołu jako hydraulicznego materiału wiążącego. To ostatnie traktowanie gaszące staje się konieczne, jeżeli chce się stosować popiół do celów hydraulicznych: a) bądź osobno, gdyż wytrzymałość normalnej zaprawy 1:3 (jedna część popiołu, trzy części normalnego piasku) po jednym roku jest bliska wytrzymałości zaprawy tego samego składu na bazie sztucznego cementu 250/315; b) bądź jako mieszaninę z żużlem lub materiałem puzzolnowym, gdy dodanie żużla jest niewystarczające, aby związać całość wapna; c) bądź też w mieszaninie z cementem portlandzkim, aczkolwiek ten ostatni wydziela od 20 do 30% wapna podczas swego uwadniania.

W tym przypadku dodanie popiołu wapniowego całkowicie zgaszonego może przekraczać zawartości procentowe, ustalone przez normę P. 15302 (maksimum 20% popiołu). A miano-

wicie jeżeli doda się popiołów tego rodzaju do sztucznego cementu portlandzkiego, to uzyskuje się następujące właściwości charakterystyczne:

- a) brak szkodliwego oddziaływania na wytrzymałość początkową, aż do zawartości 30% popiołu;
- b) czasy wiązania są porównywalne;
- c) wytrzymałość końcowa wyższa od wytrzymałości sztucznego cementu portlandzkiego, bądź od siódmego dnia (od 0 do 20% popiołu), bądź od dwudziestego ósmego dnia (od 20 do 40% popiołu), bądź też do dziewięćdziesiątego dnia (powyżej 40% popiołu);
- d) łatwość obróbki znacznie polepszona i pozwala na zmniejszenie wody rzędu 10%;
- e) brak niebezpieczeństwa pęcznienia na długi czas, pomimo braku czynnika wiążącego wapno.

A zatem celem sposobu według wynalazku jest przede wszystkim usunięcie omówionych wyżej wad, a obejmuje on zwłaszcza konieczne i wystarczające warunki do realizacji przemysłowej gaszenia jak najbardziej pełnego, to znaczy uwadniania jak najbardziej zupełnego wapna niegaszonego. Pozwala on zatem na wykorzystanie tego rodzaju popiołów z całkowitym wykluczeniem niebezpieczeństwa pęcznienia przez długi czas, wówczas gdy nie dodaje się do nich produktów wiążących wapno, takich jak były wymienione wyżej.

Trudność zagadnienia rozwiązanego za pomocą niniejszego wynalazku polega na tym, że gliniany i krzemiany mogą być również uwadniane podczas gaszenia całkowitego niegaszonego wapna, przy czym produkty w ten sposób uzyskane mają tym gorszą jakość, im bardziej dokładnie jest przeprowadzane uwadnianie tych glinianów i krzemianów. Trzeba zatem zrealizować gaszenie tych popiołów bez oddziaływania na frakcję klinkieryzowaną, tzn. na gliniany i krzemiany.

Zalecano już gorąco mielenie popiołów przed ich gaszeniem w celu rozbicia warstwy zewnętrznej glinianów i krzemianów, która otacza ziarna tlenku wapniowego. Uzyskuje się w ten sposób liczne korzyści, a zwłaszcza zwiększenie szybkości reakcji uwadniania wapna.

Otóż stwierdzono, że powyżej 130°C krzemiany i gliniany nie są atakowane przez wodę. A zatem możliwe jest rozrabianie cementu w parze wodnej o temperaturze 130°C , bez pogarszania przez to jego jakości, a jednak gasząc łatwo wapno niegaszone, jakie znajduje się w produktach

wychodzących z paleniska lub w produktach żarłonowych.

Najbardziej korzystna temperatura dla stosowania wynalazku zostanie określona dokładnie w funkcji charakterystyk uzyskiwanego materiału, a charakterystyki te za pomocą prób laboratoryjnych, ale cechą charakterystyczną tej temperatury jest to, że jest ona co najmniej wyższa od 100°C.

Za pomocą różnych już realizowanych sposobów próbowano gaszenie popiołów, przy braniu pod uwagę poprzednio podanych rozważań.

A więc na przykład po uprzednim zwilżeniu w miazgadle popiołów, które mają być traktowane, wprowadza się je do górnej części izolowanego ciepłotnie pojemnika, a produkty uwodnienia zbiera się w jego części dolnej. Uwodnienie nie gaszonego wapna jest reakcją egzotermiczną, a więc temperatura wzrasta i nadmiar wody odparowuje; część tej wody ucieka przez komin, ale proces ten ma tę wadę, że trudno jest uniknąć kondensacji pewnej ilości pary na ochłodzonych już częściach instalacji. Nie można zatem zupełnie uniknąć częściowego uwodnienia glinianów i krzemianów, uwodnienia, które zostaje zwiększone jeżeli wstępne zwilżanie popiołów zostało przeprowadzone na zimno.

Proces ten nie jest zatem procesem doskonałym.

Próbowano zatem wstępne mielenie popiołu, a jego gaszenie w obecności pary wodnej przy ciśnieniu atmosferycznym, przy czym faza mielenia może odbywać się jednocześnie z fazą gaszenia.

Jednakże stwierdzono, że gdy aparatura działa w sposób ciągły, nieraz może być trudno zapewnić z dużą dokładnością zgaszenie całej ilości wapna.

Niniejszy sposób polega na doprowadzeniu popiołów przed traktowaniem do temperatury około 130°C i potraktowanie ich wtrysniętą gorącą wodą, przy czym operację tę wykonuje się najkorzystniej w izolowanym ciepłotnie piecu obrotowym.

Ponieważ reakcja jest egzotermiczna więc powstania w zasadzie zapewnić utrzymywanie temperatury na poziomie powyżej 100°C; w rzeczywistości jednak stwierdza się spadek temperatury poza strefą reakcji początkowej. Istnieje zatem niebezpieczeństwo zarumienienia się aparatu, wskutek pary z nadmiaru wody.

Korzystne jest zatem zaopatrzenie pieca traktującego w urządzenie ogrzewające, umożliwiające kontrolowane doprowadzenie ciepła.

Okazało się korzystnym, aby piec obrotowy, w którym odbywa się reakcja uwodnienia niegaszonego wapna, działał jako autoklaw, tzn. aby mógł być szczelnie zamykany w sposób wytrzymujący ciśnienie rzędu od 0,5 do 6 kG/cm² i aby umożliwiał osiaganie temperatury rzędu 130°C.

Na rysunku przedstawiony jest schematycznie w przekroju wzdłużnym piec, przeznaczony do wykonywania sposobu według niniejszego wynalazku.

Piec ten składa się zasadniczo z obudowy o dwóch warstwach blach 1 i 2, pomiędzy którymi jest umieszczona izolacja cieplna 3, na przykład z proszku korkowego. Obudowa ta jest zaopatrzona w otwór 4 do ładowania i wyładowywania, zamykany pokrywą 5, przykręconą śrubami i zaopatrzoną w zawór bezpieczeństwa 6.

Oś 7 tego pieca jest wydrążona i pozwala na umieszczenie urządzenia ogrzewającego, utworzonego tu z oporności elektrycznych 8; oś 7 zaopatrzona jest w skrzydełka 9, 10, które zapewniają jednocześnie lepsze doprowadzanie ciepła do popiołów wprowadzonych do pojemnika oraz rozrabianie tych popiołów. Temperaturę można sprawdzać za pomocą pirometru rurkowego 11; a manometr 12 umożliwia kontrolowanie ciśnienia. Woda jest doprowadzana do wnętrza pieca przewodem 13, zaopatrzonym w zawór 14 z grzybkim stożkowym, umożliwiającym nastawianie wielkości dopływu. Poza tym piec ten jest wprawiany w ruch obrotowy od koła pasowego 15, przez nie pokazany na rysunku silnik elektryczny.

Proces rozpoczyna się od wprowadzenia do tego pojemnika wymaganej ilości popiołów i doprowadzenia ich do potrzebnej temperatury za pomocą elementu ogrzewającego 8. Skoro tylko osiągnięta zostaje wymagana temperatura, to wypuszcza się gorące powietrze przez zawór bezpieczeństwa i wprowadza się wodę przez zawór 14 z grzybkim stożkowym; piec zostaje przy tym wprawiony w ruch obrotowy z małą prędkością, na przykład z prędkością rzędu od 10 do 20 obr./min, co pozwala bez trudu na odczytywanie wskazań manometru i pirometru bez przerywania mieszania. Przed opróżnieniem pieca, gdy uwodnienie wapna zostało całkowicie przeprowadzone, likwiduje się ciśnienie w piecu za pomocą zaworu bezpieczeństwa i usuwa się przeobrażony produkt.

Za pomocą opisanego aparatu przeprowadzono

próby gaszenia przy ciśnieniu atmosferycznym z wodą uprzednio ogrzaną. Okazało się, że jest dosyć trudne kontrolowanie dokładne wody związanej przez popiół, a to wskutek ciągłego odprowadzania pary. Chociaż próby te nie pozwoliły na systematyczne kontrolowanie różnych czynników, to pokazują one jednakże, że gaszenie jest wystarczające, jeżeli inne warunki pozwalają na utrzymywanie w pojemniku do przeprowadzania reakcji temperatury wyższej od 100°C.

Natomiast próby przeprowadzone z parą o 130°C są specjalnie ciekawe: popiół nie ma żadnego powinowactwa z przegrzaną parą. Zwłaszcza można zmusić prąd pary wodnej o temperaturze 127°C do krążenia przez sześćdziesiąt minut po popiele, doprowadzanym uprzednio do temperatury 106°C. W końcu operacji popiół był zawsze gorący; jego ubytek w piecu wynosił 1,10; spęczenia były nieco mniejsze od spęczeń popiołu surowego.

Liczne doświadczenia, jakie zostały przeprowadzone w autoklawie, pokazują, że czas trwania reakcji jest tym krótszy, im wyższą jest temperatura początkowa popiołu. Dla orientacji zanotowano następujące czasy przebiegu reakcji:

55 min. dla temperatury 85°C

28 min. dla temperatury 104°C

14 min. dla temperatury 129°C

Inne próby, które również zostały przeprowadzone pokazują, że wpływ rozdrabniania na czas trwania reakcji jest tym mniej wyraźny, im temperatura początkowa popiołów jest wyższa. Porównanie właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych nie ujawnia żadnych różnic przy próbach w temperaturach powyżej 100°C, natomiast w temperaturach niższych od tej granicy, gaszenie popiołu mielonego jest bardziej pełne, niż gaszenie popiołu surowego.

Próby fizyczne i mechaniczne pokazały również, że powyżej 70% wody, nadmiar ciekłej wody w aparacie pociąga za sobą nieznaczne uwolnienie popiołu.

Wreszcie zostało stwierdzone, że temperatura wody nie ma żadnego wpływu, skoro temperatura popiołów jest wysoka, i gdy bilans cieplny jest dodatni. Można zatem wyciągnąć

korzyści z tych uwag, w celu zaniechania ogrzewania wody wówczas, gdy można operować popiołami o temperaturze wystarczająco wysokiej.

Przytoczone tabele podają wyniki dwóch serii prób, które podają po pierwsze wskaźniki ustalone podczas gaszenia popiołu, a po wtóre charakterystyki wyników, uzyskanych z popiołu zgaszonego w 100%, a również z mieszanin o 20% żużlu, 80% popiołów oraz 60% żużla i 40% popiołów.

Sposób, który został wyżej opisany jest oczywiście tylko nie włączającym przykładem w którym można czynić wszelkiego rodzaju zmiany, bez wykraczania jednakże poza ramy wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób gaszenia lotnych popiołów hydraulicznych, zawierających wolny tlenek wapniowy, znamieny tym, że popioły są dostarczane najpierw do traktowania gaszącego w temperaturze powyżej 100°C najkorzystniej w pobliżu 130°C, a następnie są gaszone przez wtrysk gorącej wody.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że doprowadza się dodatkowo ciepło co najmniej poza strefę reakcji początkowej.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gaszenie odbywa się pod ciśnieniem w odpowiednim autoklawie.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tym, że reakcja gaszenia odbywa się pod ciśnieniem dochodzącym do 6 kg/cm².
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że popioły są poddawane energicznemu mieszaninowi podczas okresu wprowadzania wody.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że przy przeprowadzaniu operacji w piecu dobrze izolowanym cieplnie oraz przy temperaturze popiołów zbliżonej do 130°C, do gaszenia można stosować zimną wodę.

Electricité de France-Service
National

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

Elementy stwierdzone podczas gaszenia popiołu.

Popiół		Woda		Gaszenie	
Cieężar	10 K	Cieężar	675 cm ³	Maksymalna temperatura	126°C
Stan	surowy	Zawartość w popiele	6%		
Nr	G 2			Maksymalny czas trwania reakcji	22 min
Powierzchnia właściwa	2184				
Temperatura	104 ⁰ C	Temperatura	70°C	Czas trwania próby	25 min

Tablica 1'
Charakterystyki wyników gaszenia

Popiół gaszony 100%			Mieszanka; popiół (żużel)		
				20 80	60/40
Wolny CaO	15,6%	Czas wiązania	początek	2 godz. 35'	2 godz. 40'
			koniec	13 „ 10'	8 „ 45'
Ubytek w piecu:					
teoretyczny	5%	Wytrzyma- łość zaprawy	2	28	108
rzeczywisty	4,6%		7	188	290
Powierzchnia właściwa	3637		1/3	28	435
Pęcznienie	Woda 48 godz.	155 mm	Woda 24 godz.	7.5 mm	2 mm
	Wrzątek 3 godz.	17,5 mm	Wrzątek 3 godz.	9 mm	2.5 mm

Tablica 2.
Elementy stwierdzone podczas gaszenia popiołu.

Popiół		Woda		Gaszenie	
Ciężar	10 K	Ciężar	1075 cm ³	Maksymalna temperatura	158°C
Stan	surowy	Zawartość w popiele	10%	Maksymalne ciśnienie	5
Nr	G 2				15 min.
Powierzchnia właściwa	2184			Maksymalny czas trwania reakcji	
Temperatura	131°C	Temperatura	67°C	Czas trwania próby	20 min.

Tabela 2.
Charakterystyki wyników gaszenia

Popiół gaszony 100%			Mieszanina; popiół/żużel		
				20/80	60/40
Wolny CaO	15.6%	Czas wiązania	początek	4 godz. 40'	3 godz. 30'
			koniec	11 godz.	9 godz. 20'
Ubytek w piecu:					
teoretyczny	5%	Wytrzyma- łość zaprawy	2	31	120
rzeczywisty	5,45%		7	161	268
Powierzchnia właściwa	4838		28	382	370
Pęcznienie	Woda 48 godz.	1,5 mm	Woda 24 godz.	1,5 mm	1 mm
	Wrzątek 3 godz.	2 mm	Wrzątek 3 godz.	2,5 mm	1 mm

