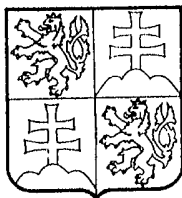


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00415-91.E

(13) A3

5(51) C 04 B 11/02,
11/26

(22) 18.02.91

(32) 19.02.90

(31) 90/337952

(33) DD

(40) 12.11.91

(71) Rüdgersdorfer Zement GmbH, Rüdgersdorf, DE

(72) Clemens Paul ing., Schöneiche, DE
Wanzura Ellen ing., Rüdgersdorf, DE

(54) Způsob zpracování sádry

(57) Odpadová sádra, zvláště sádra z odsiřování kouřových plynů, t.zv. REA-sádra je zpracována na vysoce aktivní modifikovatelná sádrová pojiva vysoké pevnosti, rychlým sušením, deaglomerací a dehydratací za podtlaku. Přitom odpadová sádra (REA-sádra) zrnitosti do 200 mikrometrů, ke které může být přimísena mletá přírodní sádra v podílu 10 hmot. %, je dehydratována při teplotě materiálu 335 až 363 K, tlaku 2,5 až 8 kPa a zpracování je ukončeno při hmotnostním podílu 50 až 100 % anhydritu III vztáženém na produkt dehydratace.

Způsob zpracování odpadové sádry

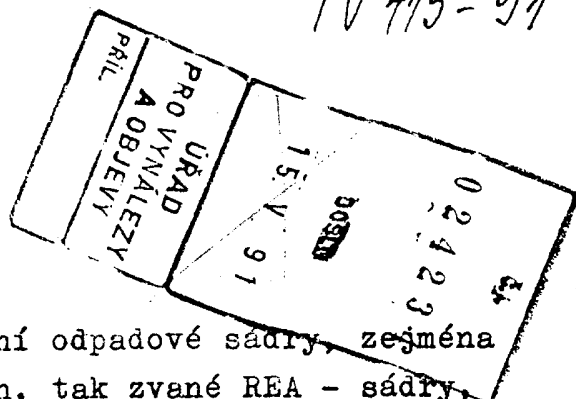
Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování odpadové sádry, zejména sádry odpadající při odsiřování spalín, tak zvané REA - sádry, na vysoce aktivní, modifikovatelná sádrová pojiva o velké pevnosti.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že vypalovací zařízení průmyslu sádry pro zpracování přírodní suroviny jsou přednostně využívána k dehydrataci tohoto sádrovce. V literatuře bylo mnohokrát poukázáno na to, že mimo jiné musí být REA-sádra před dehydratací přeměněna na produkt podobný sádře z přírodních surovin, t.j. že je potřebné nákladné sušení a slisování válcovým lisem. Mimo to se předpokládají známé způsoby a zařízení ke chlazení dehydratovaného produktu. Poněvadž REA - sádra odvozená známými způsoby má, oproti vyskytujícím se pojivům, odchylné vlastnosti jako thixotropii, nebo sedimentaci, je snahou dosáhnout jich nákladným následným zpracováním např. stárnutím, mletím nebo přidáním aditiv. Pro zvládnutí zátěže prachem a problémů s kvalitou při odvodnění jemnozrnné sádry je podle DD-WP 263048 předpokládán nepřímý vyhřívání trubkový sušič pro 403 až 453 K. Přitom však je produkt vystaven, nezávisle na stupni dehydratace jednotlivých zrn, době prodlení asi 50 minut.

Dále je znám z DE-PS 3721421 sušič fluidních vrstev, ve kterém je fluidní vrstva písku, nebo jiného, oproti sádře inertního materiálu s dobrým koeficientem přenosu tepla. Přitom mají ve fluidní vrstvě rovnoměrně rozdělené sádrové částice přijímat teplo z fluidní pískové vrstvy. Písková fluidní vrstva jako prostředek pro přestup tepla je technicky nákladná oproti postupům při kterých je vířivá vrstva současně vířícím materiálem. Další, z DE-AS 2 622 994 známý postup s fluidní vrstvou, realizuje fluidní vrstvu pomocí vzduchu předehřátého asi na 378 K nade dnem a pomocí výměníku tepla, který v kontaktu s fluidní vrstvou umožňuje dehydrataci odpadové sádry. Nevýhodou je, že se musí odpadová sádra sušit před přeměnou na prášek. Materiál ohřátý na teplotu 445 až 465 K



se musí dodatečně nákladně opět vychladit pomocí výměníku tepla.

Jsou známa četná technická řešení zařízení na fluidní vrstvy a způsoby nebo zařízení pro sušení past a jemnozrnných materiálů např. z USP 4 581 830. Poukazy na komplexní kroky způsobu, t.zn. sušení, desaglomerace, dehydratace, respektive kalcinace všeobecně chybí. Také moderní, průmyslově potřebná vybavení resp. zařízení uskutečňují postup sušení, desaglomerace, dehydratace nebo kalcinace různými zařízeními různé geometrie.

Význačným znakem všech těchto známých metod je, že k dosažení potřebného stupně dehydratace musí být dosaženy teploty materiálu, které leží v rozsahu 393 až 473 K. Je odhlédnuto od skutečnosti, že pro odlučování prachu se používá stále více zařízení. Velký počet zařízení a vysoké teploty mají za následek energetické ztráty.

Dále zveřejňuje DE-PS 2 727 544 fluidní způsob sušení a pálení sádry z dihydrátu na semihydrát, kterýžto postup se uskuteční v jediném zařízení, ale při potřebné transformační teplotě 393 až 433 K. Oproti právě uvedeným známým postupům spočívá zlepšení v použití vyčištěného odpadního plynu z tepláren nebo energetických závodů.

Při vysokých teplotách materiálu a dlouhých prodlevách dochází ke škodlivému rozpadu krystalitů, což má za následek že uvolněné krystality mají vysokou spotřebu vody, a proto nízkou pevnost. Pro zvýšení kvality musí být k dehydrataci připojen nákladný proces stárnutí, nebo je nutný přídavek látek které ovlivňují dobu tuhnutí, pevnost a krystalisaci produktu.

Podstata vynálezu

Podstata způsobu zpracování odpadové sádry, zejména REA-sádry na vysoce aktivní modifikovatelná sádrová pojiva o vysoké pevnosti spočívá v komplexních postupných a překrývajících se krocích a rychlé dehydrataci provedené v energeticky výhodném tepelném režimu při zachování krystalové struktury REA-sádry. To je řešeno tak, že odpadová sádra o velikosti zrn pod 200 μm je podrobena dehydrataci, za podtlaku 2,5 až 8 kPa při teplotě materiálu nižší nebo rovné 363 K, ukončené při hmotnostním podílu 50 až 100 % anhydritu III vztaženém na produkt dehydratace.

Smyslem vynálezu jsou podmínky pro současné sušení, deaglomeraci a dehydrataci, které vedou k zajištění rozdílu parciálního tlaku vznikající vodní páry bezprostředně po vzniku sádrových částic. Dehydratace probíhá výhodně při nízkých teplotách zabráňujících rozpadu krystalů při úniku krystalové vody a udržení jejich původního tvaru a velikosti. Při dodržení velikosti a tvaru krystalů se vytváří příznivé podmínky pro rozdělení produktů dehydratace semihydrátů, jakož i anhydritu III podmíněné rozdílem hustot dyhydrátu při pneumatickém vynětí z reaktoru.

Tepelné nároky a doba prodlevy jednotlivého zrna jsou koncentrací těchto technologických kroků minimalizovány. Protože zahájení dehydratace u solí obsahujících krystalickou vodu je závislé na teplotě a tlaku, může být dehydratace solí obsahujících krystalovou vodu dosažena snížením tlaku.

S výhodou budou splněny materiálové nároky, když se zavede REA-sádra do promíchávané fluidní vrstvy a bude zpracována ve válcovém reaktoru tangenciálně zavedeným proudem horkého plynu. Je rovněž vhodné, když způsob předpokládá použití pneumaticky vytvořené fluidní vrstvy. Rozhodující význam má řízení podtlaku a rychlosti plynu v reakční nádobě a na ně navazující kontinuální výstup produktu dehydratace.

Dalším znakem vynálezu je, že podtlak je 4,5 kPa a hmotnostní podíl anhydritu III je 70 až 90 %, při kterém reakce probíhá případně se ukončí.

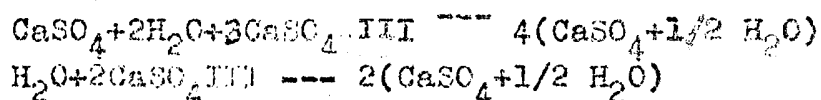
Podle vynálezu je úloha řešena když je až 30 % odpadního plynu vráceno zpět do proudu horkého plynu. Avšak režim odpovídající způsobu je přesto stejně účinný a dostačující, když se udržuje přiváděný horký plyn odděleně od podílu odpadních plynů.

Podle vynálezu je předností, že mletý sádrovec má široké rozmezí velikosti zrn s maximálním zbytkem 5 % při 200 μ m, přičemž podle vynálezu v anhydritu III dosahují přidané pojivové látky až 15 % hmotn. podílu REA-sádry a přidává se až 60 % hmotn. popílku a až 10, % hmotn. přírodní sádry. Dávkování může být podle volby v různých hmotnostních poměrech. Výhodou řešení je použijí-li se jenom zušlechťovací látky jako popílky, strusky apod. mající vlastnosti pucolánu.

Dokonalením vynálezu je produkt vyloučený při teplotách materiálu 330 až 353 K z odpadního plynu, který sestává téměř úplně

schopného reakce (hydratační teplo je vyšší než 100 kJ/g). Rentgenografické snímky tvarů a velikosti zrn REA-sádky se před i po dehydrataci shodují. Při objemové hmotnosti rovné nebo větší než 145 g/100 ml se dosáhne pevnosti v tlaku 8 N/mm² po 2 hodinách. Doba vytvrzení je velmi krátká, což je podmíněno velkou reakční schopností vůči vodě. Řízení dehydratačního procesu je jednoduché. Vyplývá z teploty odcházejících plynů a z tlaku nad fluidní vrstvou, kterou je možno vytvořit jako promíchávanou a pneumaticky vybuzenou vířivou vrstvu. Nižší teplota materiálu nevyžaduje žádné chlazení. Produkt dehydratace lze ihned dále zpracovávat. Připravený vysoce aktivní materiál bohatý na anhydrid III je silně hygroskopický a má tu výhodnou vlastnost, že při styku s vlhkými hydráty jím odebírá vlhkost i krystalovou vodu.

Při dalším řešení podle vynálezu může přidáním REA-sádky probíhat proces:



K pojivu bohatému na anhydrid III lze podle vlhkosti přidávat až 15 % hmotn. podílu odpadové sádky. Produkt dehydratace se přidavkem popílku aktivuje a dosáhne se kladné vlastnosti směsí stavebních hmot jako např. vysoké pevnosti při nízké hustotě suroviny. Pro zlepšení tepelně technické účinnosti se může část odpadního plynu přivést zpět do proudu horkého plynu.

Dávkování horkého plynu lze rovněž použít k řízení dehydratačního procesu. K ovlivnění zrn produktu dehydratace odpadové sádky je jak uvedeno před nebo po dehydrataci přimísen mletý sádrovec. Vynález umožňuje výrobu vysoce aktivních sádrových pojiv o vysoké pevnosti, schopných zušlechtnění, z REA-sádky současným sušením deaglomerací a dehydratací.

Příklady pro vedení vynálezu

Příklad 1

Do vířivé sušárny s mechanicky promíchávanou fluidní vrstvou a tangenciálně vstupujícím horkým zviřujícím plynem je přes dávkovač přivedena REA-sádka v podobě pasty. Charakteristické hodnoty sádky:

Zbytky po prosetí

- zbytky po prosetí

	$R_{0,09}$	$R_{0,063}$	$R_{0,04}$
	0,6 %	6 %	40 %
- mechanicky vázaná voda	8 až 10 %		
- krystalová voda	19,6 %		
- SO_3	44,3 %		

proud horkého plynu je nosičem tepla a slouží současně k reakci i pneumatickému vynesení dehydratované REA-sádry.

V cyklonovém nebo tkaninovém odlučovači se oddělí prach. Rovněž je možno oddělit prach současně za pomoci cyklonu i tkaninového odlučovače.

Parametry pro uskutečnění tohoto procesu se nastaví následovně:

- vstupní teplota v reaktoru	643 K
- teplota plynu vystupujícího z reaktoru	431 K
- teplota materiálu za reaktorem	338 K
- podtlak za reaktorem	4,5 kPa

Produkt dehydratace má tyto charakteristiky:

- krystalová voda	2,3 M%
- objemová hmotnost	147 g/100 ml
- počátek tuhnutí	2 min
- konec tuhnutí	4 min
- pevnost v tlaku po 2 h	8,6 N/mm ²
- pevnost v ohybu po 2 h	3,2 N/mm ²
- hustota po 2 h	1,63 g/cm ³
- hydratační teplo	183 J/g

Příklad 2

Průběh postupu popsaného v příkladu 1 byl dodržen pro výstupní produkt. K dehydratovanému produktu bylo přimíšeno až 15 % hmotn. REA-sádry.

Příklad 3

Průběh postupu popsaný v příkladu 1 byl dodržen pro výstupní produkt. K dehydratovanému produktu bylo přidáno až 60 % hmotn. popílku.

Příklad 4

Do fluidní vířivé sušičky s mechanicky buzenou fluidní vrstvou a tangenciálně vstupujícím horkým plynem jako zviřujícím médiem byla vnesena dávkovačem směs složená z pastovité REA-sádry a mletého sádrovce. Podíl mletého sádrovce je 10 % hmotn.

Charakteristiky REA-sádry

	zbytek po přesetí		
	$R_{0,09}$	$R_{0,063}$	$R_{0,04}$
	0,6 %	6 %	40 %
- mechanicky vázaná voda		8 - 10 %	
- krystalová voda		19,6 %	
- SO_3		44,3 %	

Charakteristiky sádrovce

	zbytek po přesetí		
	$R_{0,2}$	$R_{0,09}$	$R_{0,04}$
	5 %	15 %	22 %
- mechanicky vázaná voda		0,8 %	
- krystalová voda		18,5 %	
- SO_3		43,2 %	

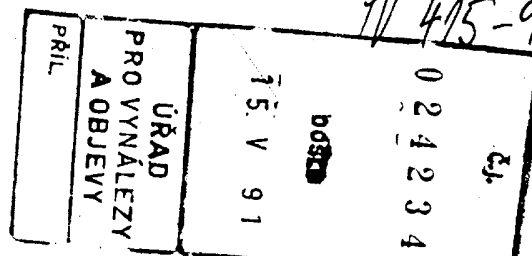
Sušení a dehydratace následovaly za stejných podmínek jak bylo popsáno v příkladu 1.

Parametry pro realizaci procesu byly nastaveny následovně:

- vstupní teplota plynuv reaktoru	653 K
- výstupní teplota plynu za reaktorem	439 K
- teplota materiálu za reaktorem	351 K
- podtlak za reaktorem	4,5 kPa

Produkt dehydratace vykazuje charakteristiky

- krystalová voda	2,8 M-%
- objemová hmotnost	140 g/100 ml
- počátek tuhnutí	2 min
- konec tuhnutí	4 min
- pevnost v tlaku po 2 h	7,1 N/mm ²
- pevnost v ohybu po 2 h.	3,1 N/mm ²
- hustota po 2 h	1,61 g/cm ³
- hydratační teplo	186 J/g



Patentové nároky

1. Způsob zpracování odpadové sádry zvláště REA-sádry za použití fluidní vrstvy na vysoce aktivní zušlechtitelná sádrová pojiva vysoké pevnosti vyznačující se tím, že odpadová sádra o velikosti zrn $\leq 200 \mu\text{m}$ dehydratovaná při podtlaku 2,5 až 8 kPa, teplotě 333 až 363 K a dehydratace je ukončena při hmotn. podílu 50 až 100 % anhydritu III, vztaženo na produkt dehydratace
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že podtlak je 4.5 kPa
3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že dehydratace se provádí při teplotě materiálu 353 K
4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že hmotnostní podíl anhydritu III je 70 až 90 %.
5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že k odpadové sádře je přimíseno až 10 % sádrovce
6. Způsob podle bodu 1 až 4 vyznačující se tím, že vytvářející se vodní pára je odváděna bezprostředně po jejím vzniku.
7. Způsob podle některého z předcházejících bodů vyznačující se tím, že až 30 % odpadního plynu se vrací do proudu horkého plynu.
8. Způsob podle některého z předchozích bodů vyznačující se tím, že mletá přírodní sádra má široký rozsah velikosti zrn s maximálním zbytkem prosetí 5 % u 200 μm .
9. Způsob podle některého z předcházejících bodů vyznačující se tím, že k pojivu bohatému na anhydrit III se přidá až 15 % hmotn. podílu sádry REA.
10. Způsob podle některého z předcházejících bodů, vyznačující se tím, že k pojivu bohatému na anhydrit III se přidá až 60 % hmotn. podílu létavého popílku.
11. Způsob podle některého z předchozích bodů vyznačující se tím, že k pojivu bohatému na anhydrit III se přidá až 15 % hmotn. podílu REA-sádry a až 60 % hmotn. podílu létavého popílku.
12. Způsob podle některého z předchozích bodů vyznačující se tím, že k zušlechtění pojiva se používají látky s vlastnostmi pucoly.
13. Způsob podle bodů 1 až 12 vyznačující se tím, že je použita promíchávaná fluidní vrstva.
14. Způsob podle bodu 1 až 12 vyznačující se tím, že je použita pneumaticky vířená fluidní vrstva.