RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237023**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431864**

(22) Data zgłoszenia: **20.11.2019**

(51) Int.Cl.
C04B 18/08 (2006.01)
B01J 2/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania granulatu karbonatyzowanego na bazie popiołów lotnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:
GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA, Katowice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JADWIGA PROKSA, Katowice, PL
ANDRZEJ BAJERSKI, Tychy, PL
MARIAN JACEK ŁĄCZNY, Tychy, PL
JERZY KOROL, Mysłowice, PL
KAMIL STAŃCZYK, Gliwice, PL
ZBIGNIEW BZOWSKI, Świętochłowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec

PL 237023 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania granulatu karbonatyzowanego na bazie popiołów lotnych z energetycznego zwłaszcza wykorzystania paliw do zastosowań w podziemnych technikach górniczych.

Znane są z opisów patentowych oraz informacji literaturowych fakty dotyczące możliwości przetwarzania popiołów z energetycznego wykorzystania paliw do produktu o kontrolowanej zawartości wolnego tlenku wapnia. Wykorzystanie popiołów lotnych poddanych uprzednio karbonatyzacji w podziemnych technikach górniczych jest znanym sposobem ich wykorzystania.

Z opisu patentowego PL232446 znany jest sposób przetwarzania popiołów lotnych z energetycznego wykorzystania paliw do produktu o kontrolowanej zawartości wolnego tlenku wapnia charakteryzujący się tym, że karbonatyzacja popiołów z energetycznego wykorzystania paliw może odbywać poprzez działanie na popiół gazowym ditlenkiem węgla po uprzednim dodatku wody jako katalizatora procesu karbonatyzacji. Zachodząca w takim przypadku reakcja wolnego tlenku wapnia z ditlenkiem węgla powoduje powstawanie węglanu wapnia, a stopień przereagowania składników można kontrolować.

Z opisu patentowego PL225847 znany jest sposób torkretowania ścian wyrobisk podziemnych z wykorzystaniem mieszaniny na bazie popiołów lotnych z energetycznego wykorzystania paliw kopalnych ukazujący wykorzystanie reakcji ditlenku węgla i wolnego tlenku wapnia do torkretowania ścian wyrobisk podziemnych. Popioły lotne z dodatkiem wody są mieszane w atmosferze ditlenku węgla i następnie natryskiwane na ścianę. W wyniku reakcji węglanu wapnia z glinianami wapnia powstają węglanogliniany, które odznaczają się większą chropowatością powierzchni, a tym samym zwiększają wytrzymałość wiązania między poszczególnymi ziarnami mieszaniny.

Z opisu patentowego PL225846 znany jest sposób otrzymywania spoiwa na bazie popiołów lotnych z energetycznego wykorzystania paliw do poprawy wytrzymałości konstrukcji kaszt w górnictwie podziemnym. Sposób otrzymywania modyfikowanego spoiwa mineralnego na bazie popiołu lotnego z energetycznego wykorzystania paliw kopalnych i wody stosowany jest w kasztach, podporach stropu w górnictwie podziemnym. Spoiwo wytwarzane jest poprzez działanie ditlenkiem węgla lub jego mieszaniną gdzie zawartość CO_2 jest nie mniejsza niż 10% (korzystnie 60%) w podawanym powietrzu, na mieszaninę wodno-popiołową po czym mieszaninę zatłacza się w przestrzenie międzyziarnowe skały płonnej wypełniającej kaszty górnicze.

Z opisu patentowego PL231233 znana jest mieszanina do poprawy rekonsolidacji gruzowiska zawałowego charakteryzująca się tym, że popioły lotne karbonatyzowane mogą być składnikiem mieszaniny w ilości 10–90% składającej się ponadto ze skał typu ilastego.

Z polskiego zgłoszenia wynalazku P.303431 znany jest sposób granulowania popiołu lotnego z węgla kamiennego i/lub brunatnego, w którym przedstawiono sposób granulowania popiołu lotnego z węgla kamiennego i/lub brunatnego polegający na mieszaniu miarkowanej ilości popiołu z miarkowaną ilością wody, najlepiej z osadników popiołu i żużla, w ilości od 15% do 35% w stosunku do ciężaru popiołu, w procesie ciągłym, po czym tak przygotowaną mieszaninę podaje się na granulator, najlepiej talerzowy, na który podczas granulacji lub po zgranulowaniu, ale jeszcze na tym granulatorze, natryskuje się na powierzchnię granul rozpylony zaczyn cementowy, przygotowany w stosunku wagowym cement : woda = 0,1 do 2,0, a następnie granulat kieruje się do obrotowego bębna i podaje suchy proszek, najlepiej popiół lotny, dla zabezpieczenia granulatu przed sklejaniem się. Następnie granulat podaje się do odpowiednich komór celem utwardzenia. Warunkami niezbędnymi do przeprowadzenia tego procesu są temperatura od 280 K do 370 K oraz wilgotność względna powietrza od 50% do 100%. Czas utwardzania wynosi 2–24 godzin. Po utwardzeniu, w zależności od potrzeb, granulat ulega w znany sposób separacji na żądane frakcje.

Z opisu patentowego PL 173105, znany jest sposób granulowania popiołów lotnych, zwłaszcza po suchym lub półsuchym odsiarczaniu. Sposób granulowania popiołów lotnych z węgla kamiennego lub brunatnego, zwłaszcza z zawartością wolnego tlenku wapnia i/lub siarczanu wapnia, które to związki chemiczne są produktami suchego lub półsuchego odsiarczania spalin, charakteryzuje się podawaniem popiołu lotnego i spoiwa do wstępnej mieszarki, a następnie tak przygotowanej suchej mieszanki do kolejnej mieszarki z jednoczesnym podawaniem doń wody i przekazywaniu masy na granulator talerzowy. Do mieszarki wstępnej o ruchu ciągłym mieszania i podawania, najlepiej typu ślimakowego, podaje się miarkowane ilości popiołu lotnego w ilości od 75% do 96% wagowo i miarkowane ilości spoiwa w ilości od 4% do 25% wagowo. Tak uzyskana sucha mieszanka oraz miarkowana do 30% wagowo

w stosunku do suchej mieszanki ilość wody, korzystnie ciepłej, najlepiej z osadników popiołu i żużla, kierowana jest do mieszarki o ruchu ciągłym mieszania i podawania, korzystnie typu łopatkowego, lub ślimakowego. Mieszarka podaje ujednorodnioną masę na granulator talerzowy, gdzie również, w razie potrzeby dodaje się wodę, zaś jako spoiwo stosuje się cement portlandzki i/lub cement hutniczy i/lub wapno hydratyzowane i/lub gips budowlany. Po uformowaniu granulat obsypuje się suchym popiołem lotnym lub innym suchym proszkiem, a następnie poddaje się utwardzaniu w temperaturze od 280 K do 370 K oraz przy wilgotności względnej od 50% do 100%.

W opisie patentowym PL 177951 przedstawiono sposób granulacji drobnoziarnistych odpadów paleniskowych z kotłów fluidalnych polegający na wstępnej obróbce hydrotermicznej popiołu surowego w temperaturze 40–80°C, zgranulowaniu i wstępnym sezonowaniu. Obróbkę hydrotermiczną prowadzi się na drodze intensywnego mieszania popiołu surowego z wodną zawiesiną dodatku uplastyczniającego, który zawiera minerały ilaste lub frakcje iłowe, a stanowiącego 3–25% wag. zawiesiny i dozowanego w ilości 2–10% wag. w stosunku do masy suchego popiołu. Sumaryczna ilość wody wprowadzonej do wsadu wynosi 30–65% masy suchego popiołu.

W zgłoszeniu wynalazku P.332994 sposób granulacji popiołów lotnych z kotłów fluidalnych przedstawia wynalazek rozwiązujący zagadnienie sposobu granulacji popiołów lotnych pochodzących z kotłów fluidalnych. Sposób polega na tym, że popiół nawilża się w trakcie mieszania wodą i/lub wodnym roztworem bądź zawiesiną drobnoziarnistych odpadów przemysłowych, a następnie poddaje się procesowi jednoczesnego mieszania, zagęszczania i zbrylania na grudkowniku wibracyjnym, na którym wytwarzane są drgania o charakterystyce kołowej lub eliptycznej.

Niedogodnością dotychczasowych rozwiązań jest brak możliwości granulowania popiołów karbonatyzowanych i popiołów lotnych surowych poddawanych jednocześnie procesowi karbonatyzacji i granulacji, w jednym urządzeniu, w granulatorze, w sposób ciągły. Do tej pory nigdy nie wykorzystywano granulatora do procesu karbonizacji.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania granulatu karbonatyzowanego na bazie popiołów lotnych z energetycznego wykorzystania paliw do zastosowań w podziemnych technikach górniczych w szczególności wzmacniania konstrukcji kaszt lub poprawy rekonsolidacji gruzowiska zawałowego.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania granulatu karbonizowanego charakteryzujący się tym, że do granulatora wprowadza się surowy popiół lotny z energetycznego wykorzystania paliw o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 1–15% wagowych, wodę w ilości 3–7% wagowych korzystnie 5% wagowych w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego i ditlenek węgla i miesza, aż do osiągnięcia maksymalnej temperatury mieszaniny w granulatorze korzystnie 30–80°C, następnie studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu o od 0,5 do 5°C od temperatury maksymalnej korzystnie o 1°C, dodaje wodę ciągle mieszając w ilości od 3–7% korzystnie 5% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego, studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu do 40–50°C korzystnie 45°C i dodaje wodę w ilości od 8 do 26% korzystnie 10% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego w czasie od 5 do 30 min i miesza aż do zgranulowania mieszaniny korzystnie w czasie 10–30 min. Korzystnie granulatorem jest granulator umożliwiający podanie gazowego CO_2 w hermetyczną przestrzeń roboczą. Korzystnie granulator jest granulatorem talerzowym. Korzystnie ditlenek węgla dodaje się w ilości zależnej od zawartości wolnego tlenku wapnia korzystnie w stosunku molowym 1:1.

Przeprowadzone badania procesu karbonatyzacji i granulowania popiołów z energetycznego spalania paliw nieoczekiwanie wykazały, że proces taki jest możliwy do przeprowadzenia w jednym urządzeniu. Sposób przeprowadza się w granulatorze z możliwością doprowadzania wody i ditlenku węgla oraz zapewniający hermetyzację procesu np. granulator talerzowy czy typu Eirich.

Z punktu widzenia zachodzenia zarówno procesu karbonatyzacji jak i granulacji konieczny jest dodatek wody. Woda niezbędna jest zarówno do inicjacji procesu karbonatyzacji umożliwiając reakcję wolnego tlenku wapnia występującego w popiołach z gazowym ditlenkiem węgla jak również do procesu granulowania, w którym aktywuje wiązania powierzchniowe granul powodujące ich stopniowe narastanie.

Sposób jednoczesnej karbonatyzacji i granulacji umożliwia szybkie przereagowanie wolnego tlenku wapnia i przy niskiej zawartości nieprzereagowanego wolnego tlenku wapnia wynoszącej z reguły poniżej 1% umożliwia rozpoczęcie granulacji popiołów.

Zbyt szybkie rozpoczęcie procesu granulowania powoduje utrudniony dostęp do ziaren popiołu reagenta jakim jest ditlenek węgla. Spowalnia to lub całkowicie wstrzymuje postęp przereagowania wolnego tlenku wapnia do węglanu wapnia.

Kluczowym rozwiązaniem decydującym o możliwości przeprowadzenia skutecznie zarówno procesu karbonatyzacji jak i granulacji okazał się nieoczekiwanie moment dozowania odpowiedniej ilości wody do wskazanego.

Sposób otrzymywania granulatu karbonizowanego pierwotnie zakładał przeprowadzenie w granulatorze karbonizacji popiołów do zakładanej zawartości nieprzereagowanego wolnego tlenku wapnia poniżej 1% i następnie na dodatku wody w ilości umożliwiającej granulację tak uzyskanego popiołu karbonatyzowanego. W wyniku takiego działania uzyskano granulat o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 0,84%. Czas przeprowadzenia granulacji i karbonatyzacji wynosił około 150 minut.

W trakcie prób nieoczekiwanie okazało się, że wieloetapowy dodatek wody dla procesu realizowanego w jednym urządzeniu granulującym, umożliwia uzyskanie nie tylko krótszego czasu całego procesu, lecz także poprawia właściwości granulatu poprzez ograniczenie nieprzereagowanego wolnego tlenku wapnia nawet do 0,54%. Czas wytwarzania granulatu skrócono do 130 minut.

Dzieje się tak za sprawą zastosowania optymalnego dodatku wody do procesu karbonatyzacji na poziomie 5–7% w stosunku do masy popiołów w pierwszej i drugiej fazie procesu. Przy takim dodatku uzyskuje się najwyższe prędkości zachodzenia reakcji wolnego tlenku wapnia z gazowym ditlenkiem węgla.

Dodatek wody do procesu granulowania w trzeciej fazie procesu jest zróżnicowany, w trakcie prób przeprowadzonych na popiołach lotnych z kotłów fluidalnych niezbędny dodatek wody wynosił 8–26% korzystnie 10% w stosunku do masy popiołów.

Otrzymane granule karbonatyzowane cechują się korzystnymi właściwościami zwłaszcza w środowisku zasolonych wód kopalnianych. Granulat karbonatyzowany posiada ograniczoną zdolność do tworzenia tzw. „zewnętrznego ettringitu", co skutkuje zwiększoną wytrzymałością granul w czasie. Ponieważ rozpad granulatu zachodzi także w trakcie jego hydratacji (lasowania) wolnego wapna, przeprowadzenie procesu karbonatyzacji jest korzystne dla wytrzymałości granul ponieważ stabilizuje przemiany związków siarki w wytworzony ettringit typu Ft. Przyczyną korzystnych właściwości polegających na ograniczeniu powstawania ettringitu zewnętrznego w reakcji granulatu z wodą kopalnianą jest dostępność jonów żelaza w jej składzie: Ca^{2+}-Fc^{3+}-SO_4^{2-}-$(OH)^-$.

P r z y k ł a d I. Sposób wytwarzania granulatu karbonizowanego rozpoczyna się od załadunku surowego popiołu lotnego z energetycznego wykorzystania paliw do urządzenia granulującego – granulatora typu Eirich. Pierwszy dodatek wody odbywa się bezpośrednio po załadunku partii popiołu surowego i wynosi 7% w stosunku do masy popiołów, która wynosi 10 kg. Do hermetycznego urządzenia granulującego wprowadza się gaz reakcyjny jakim jest ditlenek węgla. Proces karbonizacji prowadzony jest z obserwacją temperatury we wnętrzu granulatora. Temperatura narasta w okresie 70 min. Po tym okresie stabilizuje się na poziomie 60°C. Okres ten trwa 35 minut i temperatura zaczyna powoli spadać. Gdy temperatura spadnie poniżej maksymalnej o 1°C tj. do 59°C następuje dodatek wody w ilości 5% w stosunku do masy popiołu czyli 0,5 kg stanowiącego wsad do procesu. Taka ilość wody nie powoduje jeszcze inicjacji procesu granulacji lecz umożliwia dalsze zachodzenie reakcji karbonatyzacji. Ostatni etap procesu odbywa się w chwili gdy temperatura wewnątrz granulatora wyniesie 45°C, wtedy następuje stopniowe w ciągu 15 min wstrzyknięcie wody w ilości 10% czyli 1 kg. Zachodzi proces granulacji powstają ziarna produktu jakim jest granulat karbonatyzowany.

Właściwości fizykochemiczne takiego granulatu są następujące: zawartość wolnego tlenku wapnia poniżej 0,5%, wytrzymałość na miażdżenie – 1,1 MPa, rozmywalność poniżej 10%, gęstość nasypowa 0,96 Mg/m^3, największy wymiar ziaren – 5 mm.

Skład przykładowego surowego popiołu lotnego jest następujący:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
gęstość nasypowa • stan luźny • stan utrzęsiony	 780 kg/m^3 980 kg/m^3
wodoprzepuszczalność	7,2 x 10^{-6} m/s
powierzchnia właściwa	4683 cm^2/g
zawartość mikrosfer	0,75 % wag.
	[% wag. (% m/m)]
woda (wilgoć analityczna) *	< 0,20
popiół *	96,09
straty prażenia w 900 °C	3,90
wolne CaO *	3,80
chlor Cl *	0,59
reaktywne SiO_2	28,31
	[mg/kg (ppm)]
rtęć Hg *	0,60

pH *	> 12,0
temperatura pomiaru pH	20,4°C

P r z y k ł a d II. Popioły z kotła fluidalnego cechowała zawartość wolnego tlenku wapnia na poziomie 3,8%. Popioły zostały wprowadzone do granulatora typu Eirich. Do misy granulatora dodano jednorazowo 5% wody w stosunku do masy popiołów. Przestrzeń roboczą granulatora wypełniono 100 procentowym ditlenkiem węgla. Utrzymywano stały dopływ ditlenku węgla w ilości około 2 l/min w trakcie całego procesu. Obserwowano temperaturę we wnętrzu granulatora, która w czasie 35 minut osiągnęła maksymalną temperaturę 47°C. Gdy temperatura spadła do poziomu 46°C (po czasie 87 minut) jednorazowo dodano kolejne 5% masowych wody w stosunku do masy popiołów lotnych wprowadzonych do procesu tj. 0,5 kg. Przy temperaturze 45°C (po czasie 116 minut) rozpoczęto proces stopniowego dodatku wody w ilości 15% w ciągu 10 min. Proces zakończono po 130 minutach. Uzyskano granulat karbonatyzowany o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 0,3%, w postaci granul w klasie ziarnowej 2–8 mm i wytrzymałości, na miażdżenie 1,1 MPa.

P r z y k ł a d III. Sposób otrzymywania granulatu karbonizowanego w przykładzie wykonania polega na tym, że do granulatora talerzowego wprowadza się surowy popiół lotny z energetycznego wykorzystania paliw o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 5% wagowych, wodę w ilości 3% wagowych w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego czyli 10 kg i ditlenek węgla. Ditlenek węgla dodaje się z prędkością 2 dm^3/min. Wprowadzone składniki miesza się, aż do osiągnięcia temperatury maksymalnej mieszaniny w granulatorze tj. 75°C, następnie studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu o 1°C czyli do 74°C. Następnie dodaje się wodę ciągle mieszając w ilości 3% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego czyli 0,3 kg i studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu do 50°C. Następnie dodaje się wodę w ilości 15% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego w czasie 10 min i miesza aż do zgranulowania mieszaniny w czasie 25 min. Uzyskano granulat karbonatyzowany o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 0,8%, w postaci granul w klasie ziarnowej 2–16 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania granulatu karbonizowanego, **znamienny tym**, że do granulatora wprowadza się surowy popiół lotny z energetycznego wykorzystania paliw o zawartości wolnego tlenku wapnia w ilości 1–15% wagowych, wodę w ilości 3–7% wagowych korzystnie 5% wagowych w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego i ditlenek węgla i miesza, aż do osiągnięcia maksymalnej temperatury mieszaniny w granulatorze korzystnie 30–80°C, następnie studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu o od 0,5 do 5°C od temperatury maksymalnej korzystnie o 1°C, dodaje wodę ciągle mieszając w ilości od 3–7% korzystnie 5% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego, studzi ciągle mieszając do czasu kiedy temperatura ulegnie zmniejszeniu do 40–50°C korzystnie 45°C i dodaje wodę w ilości od 8 do 26% korzystnie 10% w stosunku do ilości wprowadzanego surowego popiołu lotnego w czasie od 5 do 30 min i miesza aż do zgranulowania mieszaniny korzystnie w czasie 10–30 min.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że granulatorem jest granulator umożliwiający podanie gazowego CO_2 w hermetyczną przestrzeń roboczą.
3. Sposób wg zastrz. 2, **znamienny tym**, że granulator jest granulatorem talerzowym.
4. Sposób wg zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że ditlenek węgla dodaje się w ilości zależnej od zawartości wolnego tlenku wapnia korzystnie w stosunku molowym 1:1.