

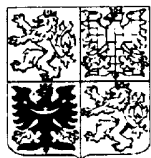
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 802

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **391-96**

(22) Přihlášeno: **09. 02. 96**

(40) Zveřejněno: **15. 10. 97**
(Věstník č. 10/97)

(47) Uděleno: **27. 08. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 10. 97**
(Věstník č. 10/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

B 09 B 1/00

B 09 B 3/00

C 04 B 7/17

C 04 B 7/147

C 04 B 18/06

(73) Majitel patentu:

LHOIST S.R.O., Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Bureš Jaroslav ing. CSc., Brno, CZ;

Hrazdíra Jaroslav ing., Brandýsek, CZ;

Kadlčík Jindřich ing., Prachovice, CZ;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,

11000;

(54) Název vynálezu:

Způsob stabilizace teploty a elektrického popílku a strusky

(57) Anotace:

Způsob stabilizace teploty a elektrického popílku a strusky jejich smíšením s vodou a přidáním vápna k získané směsi, při kterém se popílek a případně mletá struska s maximální velikostí částic 500 mikrometrů sloučí s 15 až 25 hmotnostními % vody, vztaženo na hmotnost popílku a případně strusky, načež se získaná směs aktivně mísí za střížného napětí po dobu nezbytnou k dosažení energetické dodávky 0,5 až 5,0 kW/m³ mísené směsi, a získaná aktivovaná suspenze se sloučí se suchým partikulárním vápnem nebo/a vápenným hydrátem s velikostí částic nejvýše 500 mikrometrů nebo/a s vápenným mlékem s obsahem sušiny 15 až 30 hmotnostních % a s velikostí suspendovaných částic nejvýše 90 mikrometrů, přičemž hmotnostní poměr sušiny aktivované suspenze k sušině vápenné přísady činí 95:2 až 95:5, načež se takto získaná směs míchá po dobu 0,5 až 10 minut za vzniku homogenní zvlhlé směsi. Rovněž je možné přidat strusku s velikostí částic větší než 500 mikrometrů a energosádovec.

CZ 282 802 B6

Způsob stabilizace teplárenského a elektrárenského popílku a strusky

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu stabilizace teplárenského a elektrárenského popílku a strusky a jejich převedení na užitečný, ekologicky nezávadný a průmyslově zhodnotitelný produkt, vhodný zejména pro násypy v silničním a železničním stavitelství a pro ostatní typy násypů a terenní úpravu při výstavbě.

Dosavadní stav techniky

Celosvětově vzniká v teplárnách a elektrárnách popílek a struska v množství, které se vymyká možnostem lidské populace zpracovat tyto vedlejší odpadní produkty spalování na průmyslově využitelné a ekologicky nezávadné materiály. A tak většina popílků a strusek končí na povrchových skládkách, jejichž kapacity jsou omezené a poplatky za ukládání dosahují miliardových hodnot. Kromě toho je nutné vzít v úvahu ekologický odpad uvedeného způsobu zneškodňování popílku a strusky vzhledem k technickému a hydraulickému způsobu ukládání. Je to především vliv na podzemní a povrchové vody, prašnost popílkových pláží, stabilita hrázových systémů a s tím spojená možnost úniku suspenzí popílků mimo skládku, jakož i možnost vyluhování ekologicky nebezpečných chemických sloučenin, zejména sloučenin těžkých kovů, které jsou v popílku obsaženy, do okolního životního prostředí. Vzhledem k tomu jsou popílků a strusky řazeny mezi nebezpečné odpady, což zvyšuje nedůvěru veřejnosti k těmto materiálům, zejména pokud jde o možnosti jejich dalšího využití.

Popílek je heterogenní směs částic, které se vzájemně liší tvarem, velikostí a chemickým složením. Tyto parametry jsou dány kvalitou spalovaného uhlí a typem spalovacího zařízení. Popílek obsahuje 2 až 20 % nespáleného uhlíku a 40 až 60 % oxidu křemičitého. Podíl oxidu vápenatého může dosáhnout 5 až 15 %, avšak pouze při spalování lignitu. Běžně se pohybuje kolem 2 %. Z dalších oxidů je obsažen oxid hlinitý v množství 20 až 35 %. Z hlediska mineralogického je přítomen křemen, mullit, železitý spinel a 70 až 95 % skelné fáze, kde jsou ve formě tuhých roztoků obsaženy sloučeniny těžkých kovů a radionuklidy. Struskou se nazývá zbytek z procesu spalování, který má shodné chemické vlastnosti jako popílek, ale liší se svými fyzikálními vlastnostmi (zejména velikostí částic). Za účelem zjednodušení budou dále pod označením popílek zahrnuty všechny tuhé odpady vznikající při spalování uhlí, tzn. popílek, struska, ale i popel.

Je známo, že popílek patří mezi pucolány, tj. hlinitokřemičité materiály, které jsou schopné reagovat za normální teploty s oxidem vápenatým za přítomnosti vody. Touto pucolánovou reakcí se vytvoří stabilní nerozpustné sloučeniny mající vazebné vlastnosti. Výsledkem uvedených fyzikálně-chemických reakcí je hydratovaný křemičitan a hlinitan vápenatý, což je produkt s vazebnými vlastnostmi obdobnými s vlastnostmi, k jejichž dosažení například dochází při hydrataci cementu. Pro pucolánové reakce je zvláště vhodná nestabilní skelná fáze, která vzniká částečnou modifikací oxidu křemičitého v průběhu spalovacího procesu.

Jsou to právě výše specifikované pucolánové reakce popílku, které tvoří podstatu některých až dosud známých způsobů stabilizace popílku za vzniku průmyslově využitelných stabilizátorů.

V patentovém dokumentu WO 9222406 A1 je popsán způsob výroby ve vodě nerozpustného a vůči abrazi rezistentního syntetického agregátu smíšením popílku, vápna a vody, tvářením získané směsi, jejím vytvrzením a drcením. Získaný produkt může být použit jako náhrada štěrku.

V patentovém dokumentu EP 0389329 A1 je popsán způsob solidifikace a aglomerace popílku jeho smíšením s malým množstvím vody a zhutněním a vytlačováním získané směsi. Doporučuje se přidat k záměsové vodě vápno k dosažení pH vody v rozmezí od 7,4 do 11,6. Získaná pevná kompozice je prakticky nerozpustná ve vodě.

5

V patentovém dokumentu US 4038095 je popsána směs pro vozovkové podklady sestávající z popílku, prachového vápna a šterku, která mechanismem pucolánových reakcí produkuje materiál vhodný jako tvrdý, pevný a trvanlivý silniční podklad.

10

V patentovém dokumentu US 4084381 je popsána stabilizace podpovrchových zemních vrstev pro regulaci pohybu podpovrchových vod, jejíž podstata spočívá v tom, že se do předem stanovených hloubek a plošně odsazených podpovrchových lokalit injikuje kaše obsahující vápno, popílek a povrchově aktivní činidlo. Pevný suspendovaný podíl v uvedené kaši obsahuje 25 až 50 hmotnostních procent popílku a 75 až 50 hmotnostních procent vápna.

15

V patentovém dokumentu US 4514307 je popsán způsob stabilizace organického odpadu smíšením tohoto odpadu s cementovitými reakčními složkami v přítomnosti vody (přičemž těmito cementovitými složkami jsou vápno a popílek) za vzniku cementové matrice, ve které je nevodný podíl uvedeného odpadu nevyložitelně zapouzdřen.

20

V patentovém dokumentu US 4629509 je popsán způsob imobilizace olova a kadmia v létavém popílku smíšením popílku s vápnem a vodným roztokem anorganické soli poskytující sulfid.

25

V patentovém dokumentu US 4840671 je popsán způsob chemické stabilizace popílku obsahujícího těžké kovy smíšením tohoto popílku s účinným množstvím vápna a s vodou za vzniku tekuté směsi, která se ponechá ztuhnout za vzniku relativně impermeabilního betonovitého odpadu, ve kterém jsou těžké kovy fyzicky uzavřeny.

30

V patentovém dokumentu US 5401312 je popsán způsob stabilizace půdního povrchu, jehož podstata spočívá v tom, že se smísí vápno s vodou a tato předsměs se smísí s popínkem, načež se získaná směs nalije na půdní povrch a následně zapracuje do vrchní vrstvy půdy.

35

I když výše uvedené způsoby podle dosavadního stavu techniky řeší stabilizaci popílku poměrně uspokojivým způsobem a materiály, které jsou finálním produktem této stabilizace, mají vlastnosti (zejména odolnost proti loužení vodou a mechanickou pevnost) postačující pro méně náročné aplikace, nejsou tyto vlastnosti dostatečné pro určitý druh náročnějších průmyslových aplikací, zejména pro použití těchto materiálů při realizaci násypů v silničním a železničním stavitelství.

40

Je proto cílem tohoto vynálezu najít způsob stabilizace teplárenského a elektrárenského popílku a strusky za využití pucolánových reakcí, na jehož výstupu by byly získány materiály, které by ve srovnání s finálními produkty dosud známých způsobů stabilizace popílku měly lepší mechanické a bariérové vlastnosti (odolnost proti penetraci).

45

Podstata vynálezu

50

Výše uvedeného cíle je dosaženo způsobem stabilizace teplárenského a elektrárenského popílku a strusky jejich smíšením s vodou a přidáním vápna k získané směsi, jehož podstata spočívá v tom, že se popílek a případně mletá struska s maximální velikostí částic 500 mikrometrů sloučí s 15 až 25 hmotnostními % vody, vztaženo na hmotnost popílku a případně strusky, načež se získaná směs aktivně mísí za střížného napětí po dobu nezbytnou k dosažení energetické dodávky 0,5 až 5,0 kW/m³ mísené směsi, a získaná aktivovaná suspenze se sloučí se suchým partikulárním vápnem nebo/a vápenným hydrátem s velikostí částic nejvýše 500 mikrometrů

nebo/a s vápenným mlékem s obsahem sušiny 15 až 30 hmotnostních % a s velikostí suspendovaných částic nejvýše 90 mikrometrů, přičemž hmotnostní poměr sušiny aktivované suspenze k sušině vápenné přísady činí 95 : 2 až 95 : 5, načež se takto získaná směs míchá po dobu 0,5 až 10 minut za vzniku homogenní zavlhlé směsi.

5

Výhodně se ke směsi aktivované suspenze a vápenné přísady nebo/a do homogenní zavlhlé směsi přidá struska s velikostí částic větší než 500 mikrometrů v množství rovném nejvýše 15 hmotnostních %, vztaženo na sušinu směsi aktivované suspenze a vápenné přísady nebo na sušinu homogenní zavlhlé směsi.

10

Výhodně se ke směsi aktivované suspenze a vápenné přísady přidá energosádrovec v množství nejvýše rovném 25 hmotnostním %, vztaženo na sušinu uvedené směsi. Energosádrovec se výhodně přidá ve formě vodné suspenze.

15

Podstatu vynálezu tvoří zjištění, že obligatorním aktivačním předmíšením popílku a případně mleté strusky s vodou a optimalizací tohoto předběžného míšení za specifických podmínek se dosáhne oproti dosavadnímu stavu techniky dalšího zlepšení mechanických a závěrných vlastností rezultujícího stabilizátu. Popílků obsahují hlinitokřemičitou skelnou fázi, která je termodynamicky metastabilní vzhledem ke krystalickému souboru stejného chemického složení, jenž je z termodynamického hlediska nejstabilnější formou pevného stavu. Při přechodu z metastabilního do stabilního stavu, ať cestou krystalizace nebo hydratačními reakcemi, musí být překonána energetická bariéra, což je v podstatě změna volné enthalpie aktivace vyjádřená Gibbsovou energií ΔG . Velikost této bariéry závisí na vlastnostech popílků a na jejich zpracování. Nejdůležitější jsou tyto faktory: chemické složení skelné fáze, struktura skelné fáze, dostupnost a počet aktivních center ve skelné fázi, chemické a fyzikální defekty a rozdělení velikosti částic. Bylo zjištěno, že posledně uvedené tři faktory lze ovlivnit mechanickou aktivací popílků, kdy dochází ke snížení uvedené energetické bariéry dodáním energie v průběhu míchání za střížného napětí. Při takovém míchání v přítomnosti vody dochází jednak vzájemnou interakcí částic k odkrytí aktivních center a defektů ve struktuře skelné fáze a na druhé straně se zabraňuje shlukování částic popílku vlivem elektrostatických sil. Taková aktivace umožňuje lépe využít pucolánových vlastností popílků, tj. schopnosti metastabilní skelné fáze reagovat s vápenatými ionty za přítomnosti vody.

20

25

30

35

40

Jak již bylo uvedeno, je při způsobu podle vynálezu výhodné přidat ke směsi aktivované suspenze a vápenné přísady nebo/a homogenní zavlhlé směsi strusku s velikostí částic větší než 500 mikrometrů v množství rovném nejvýše 15 hmotnostním %, vztaženo na sušinu směsi aktivované suspenze a vápenné přísady nebo na sušinu homogenní zavlhlé směsi. V případě přidání uvedené strusky do směsi aktivované suspenze a vápenné přísady před započítáním jejich mísení nebo v průběhu jejich mísení se v důsledku homogenizace strusky v rezultující zavlhlé směsi a s ohledem na mechanické vlastnosti strusky dosáhne zlepšení mechanických vlastností rezultujícího pevného stabilizátu. V případě přidání uvedené strusky do homogenní zavlhlé směsi spočívá výhodnost tohoto opatření v tom, že se ekologicky zlikviduje další podíl balastního nebezpečného odpadu, aniž by došlo k výraznému zhoršení vlastností rezultujícího stabilizátu.

45

50

Stejně tak je možné při způsobu podle vynálezu ke směsi aktivované suspenze a vápenné přísady výhodně přidat energosádrovec v množství nejvýše rovném 25 hmotnostním %, vztaženo na sušinu uvedené směsi. Výhodnost tohoto opatření spočívá v tom, že přidaný energosádrovec zvyšuje neprostupnost rezultujícího pevného stabilizátu pro kapalná média, což je výhodné zejména v případě použití stabilizátu při realizaci násypových regulačních hrází. Energosádrovec se výhodně přidává ve formě vodné suspenze, čímž se dosáhne lepší distribuce energosádrovce v uvedené směsi aktivované suspenze a vápenné přísady. V tomto případě se množství vody přidané k popílku zmenší o podíl vody tvořící nosné médium energosádrovce. Stejně tak tomu je v případě použití vápenné přísady ve formě vápenného mléka.

Způsob podle vynálezu může být prováděn šaržovitě (diskontinuálně) nebo výhodně kontinuálně.

Pod pojmem energosádrovec ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) je zde zahrnut jak energosádrovec samotný, tak i s obsahem siřičitanů ($\text{CaSO}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$), ale také anhydrit (CaSO_4) nebo sádra ($\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$), jejichž účinek ve stabilizátu je ekvivalentní účinku dihydrátu síranu vápenatého. V případě, že se energosádrovec dává ve formě vodné suspenze, potom lze k získání této suspenze využít i odpadní vody z procesu odsiřování.

Jako vhodné zařízení pro aktivaci mísení popílku v přítomnosti vody lze uvést především šneková a lopatková míchací zařízení, i když je možné použít i ostatní o sobě známá míchací zařízení, ve kterých se dosahuje potřebného střížného napětí. Jako vhodné zařízení pro provádění míchání směsi aktivované suspenze a vápenné přísady lze uvést především šneková míchací zařízení.

Fyzikálně-mechanické vlastnosti stabilizátu získaného způsobem podle vynálezu jsou ovlivněny použitými množstvími jednotlivých složek. V podstatě lze konstatovat, že objemová hmotnost se po 28 dnech zrání stabilizátu pohybuje podle míry zhutnění od 1140 do 1540 kg.m^{-3} , propustnost se v závislosti na receptuře a míře zhutnění pohybuje od 10^{-7} do 10^{-11}s^{-1} , pevnost v tlaku po 28 dnech zrání dosahuje podle receptury a podmínek zrání hodnot od 1,5 do 4,5 MPa, pevnost v tahu za ohybu se pohybuje od 0,35 do 1,25 MPa. Tyto vlastnosti spolu se zvýšením smykové pevnosti a ekologickou nezávadností představují výrazné zlepšení oproti dosavadnímu stavu techniky a zajišťují podstatně lepší podmínky pro deponování jako odpadu a zejména pro využití stabilizátu pro realizaci násypů, obsypů a těsnicích vrstev ve stavitelství.

Obecně je stabilizát získaný způsobem podle vynálezu vhodný pro budování silničních a železničních násypů včetně aktivní zóny a pláně a pro budování ložních vrstev, násypů a obsypů ve stavebnictví. Dále je možné použít tento stabilizát pro technické rekultivace a pro budování těsnicích konstrukcí, například těsnění skládek.

V následující tabulce jsou uvedeny dosažené hodnoty modulů pružnosti a modulu přetvárnosti při zkouškách násypů ze stabilizovaného popílku pro silniční a železniční stavitelství.

Tabulka

	Modul přetvárnosti E_{def} (MPa)	Modul pružnosti E_{vd} (MPa)	Stupeň zhutnění (% PD)
Požadované hodnoty:			
násyp	nestanoveno	více než 25	95
aktivní zóna	45	více než 27	100
Dosažené hodnoty:			
průměr po zhutnění	50,9	29,2	více než 95 (násyp) více než 100(akt.zóna)
průměr po 7 měsících	288	94,1	více než 100

Příklad provedení vynálezu

Do vysokoobrátkového lopatkového míchacího zařízení se dávkově přivádí elektrárenský popílek s maximální velikostí částic do 500 mikrometrů a voda v množství 20 hmotnostních %, vztaženo

na hmotnost přiváděného suchého popílku. Intenzivním mícháním při dosažení energetické
dodávky 4 kW/m^3 zvlhčené směsi dojde k její homogenizaci a aktivaci. Do této zvlhlé směsi
aktivovaného popílku a vody se dávkuje vápno ve formě vápenného mléka o koncentraci 20 %
 Ca(OH)_2 v suspenzi při velikosti částic Ca(OH)_2 nejvýše 90 mikrometrů v množství
odpovídajícím poměru sušiny popílku k sušině Ca(OH)_2 96,5 : 3,5 a směs se míchá po dobu
jedné minuty. Rezultující homogenní zvlhlá směs se odvádí výsypkou z mísiče na transportní
pás dopravující tuto směs do transportního zásobníku, ve kterém je dopravena na místo budování
silničního násypu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob stabilizace teplárenského a elektrárenského popílku a strusky jejich smíšením
s vodou a přidáním vápna k získané směsi, **v y z n a č e n ý t í m**, že se popílek a případně
mletá struska s maximální velikostí částic 500 mikrometrů sloučí s 15 až 25 hmotnostními %
vody, vztaženo na hmotnost popílku a případně strusky, načež se získaná směs aktiválně mísí za
střížného napětí po dobu nezbytnou k dosažení energetické dodávky $0,5$ až $5,0 \text{ kW/m}^3$ mísené
směsi, a získaná aktivovaná suspenze se sloučí se suchým partikulárním vápnem nebo/a
vápenným hydrátem s velikostí částic nejvýše 500 mikrometrů nebo/a s vápenným mlékem
s obsahem sušiny 15 až 30 hmotnostních % a s velikostí suspendovaných částic nejvýše
90 mikrometrů, přičemž hmotnostní poměr sušiny aktivované suspenze k sušině vápenné přísady
činí 95 : 2 až 95 : 5, načež se takto získaná směs míchá po dobu 0,5 až 10 minut za vzniku
homogenní zvlhlé směsi.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že se ke směsi aktivované suspenze a
vápenné přísady nebo/a do homogenní zvlhlé směsi přidá struska s velikostí částic větší než
500 mikrometrů v množství rovném nejvýše 15 hmotnostním %, vztaženo na sušinu směsi
aktivované suspenze a vápenné přísady nebo na sušinu homogenní zvlhlé směsi.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **v y z n a č e n ý t í m**, že se ke směsi aktivované
suspenze a vápenné přísady přidá energosádrovec v množství nejvýše rovném 25 hmotnostním
%, vztaženo na sušinu uvedené směsi.

Konec dokumentu