



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 641

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 02 84
(21) PV 767-84

(51) Int. Cl.⁴

B 02 C 23/06,
C 08 K 3/26

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 01 01 88

(75)
Autor vynálezu

SVĚŘÁK TOMÁŠ ing. CSc.;
VĚSELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.;
PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO;
KLEMENT KAREL, KUTNÁ HORA;
KŘENEK FRANTIŠEK ing., JESENÍK;
KUNZ MILAN ing., BRNO

(54)

Způsob výroby práškových karbonátových plniv

Vynález se týká výroby práškových karbonátových plniv vícestupňovým suchým mletím v přítomnosti hydrofobizačních mlecích přísad. Impregnace meliva hydrofobizační přísadou se provádí až v té fázi mletí, kdy střední velikost zrna meliva je 10 až 400 μm . S výhodou se surovina suší, při teplotě alespoň 150 °C, pokud střední velikost zrna neklesne pod 5 mm a karbonát se nadále zpracovává v atmosféře o maximální vlhkosti 8 g/m³. Tímto postupem se sníží spotřeba energie a dosáhne se homogenní hydrofobizace plniva.

Vynález se týká způsobu výroby práškových karbonátových plniv suchým mletím přírodních karbonátů v přítomnosti hydrofobizačních mlecích přísad.

Podstatnou část vyráběných plniv pro plastické hmoty je nutno hydrofobizovat. Nutnost hydrofobizace vyplývá z nepříznivých vlastností, které nehydrofobizované plnivo v přítomnosti vlhkosti získává. Přítomnost vlhkosti na povrchu plniva způsobuje především výrazné zhoršení sypných vlastností těchto materiálů, projevující se nepříznivě při manipulaci s plnivem od vyprazdňování dopravních obalů až po dávkování do zpracovatelských strojů, dále zhoršení reologických vlastností směsi ve zpracovatelských strojích a konečně možnost iniciace nekontrolovaného pění zpracovávaného materiálu. Všechny tyto nepříznivé vlastnosti způsobené vlivem přítomnosti vlhkosti kolísají v důsledku nerovnoměrnosti koncentrace vlhkosti v plnivu.

Je též známo, že mletí v přítomnosti hydrofobizačních mlecích přísad podstatně snižuje spotřebu energie pro mikromletí, která je při mletí na jemnost zrna menší než 10 μm na úrovni jednotek GJ/t.

Pro mikromletí existuje řada různých systémů mlecích zařízení. Operaci mletí na úroveň mikromletého produktu lze rozdělit na několik stupňů redukce velikosti zrna a pro každý zvolený stupeň redukce použít mlýny s optimální účinností s tím, že celkově lze proces mletí optimalizovat z hlediska investičních a provozních nákladů.

Při mnohastupňovém mletí vzniká problém, ve které fázi mletí přidávat hydrofobizační přísady, které se dosud přidávaly ihned při zahájení posledního stupně mletí do suroviny s velikostí zrna obvykle od 1 do 15 mm, v některých případech i více než 35 mm. Ukázalo se, že tento způsob má dvě základní nevýhody. Především hydrofobizační přísady zhoršují účinnost mletí materiálu o větší zrnitosti než řádově 100 μm a dále způsob nezaručuje dostatečnou homogenitu jak hydrofobizační úpravy tak velmi často i distribuce rozměrů částecek plniva.

Základním prvkem nepříznivě ovlivňujícím režim ve mlýně při dávkování hydrofobizačního činidla do suroviny je koncentrační gradient tohoto činidla v melivu a případně i na povrchu činných ploch mlýna. Koncentrace hydrofobních přísad i při kontinuálním dávkování těchto přísad je v prostoru i čase ve mlýně veličina značně proměnná. Ani značná zadrž a tedy velká pobytová doba meliva ve mlýně není dostatečnou zárukou homogenity přísad v celém obsahu mlýna. Jednotlivé částice meliva s větším nánosem hydrofobizačních přísad mají díky menšímu tření menší odpor vůči vzájemnému pohybu a jsou tak pohyblivější než částice s menším nebo žádným nánosem přísad. Proces homogenizace nánosu hydrofobizačních přísad na povrchu částic meliva je podmíněn vytvořením režimu, kdy afinita hydrofobizačních přísad k čistému povrchu meliva je větší než k povrchu hydrofobizovanému, což v podmínkách mletí plniv velmi často nebývá splněno. Popsaná větší pohyblivost částic meliva s větším nánosem hydrofobizační přísady například u pneumaticky vynášených mlýnů vede k přednostnímu vytváření materiálového mraku z částic s větším nánosem, který obohacuje produkt vystupující z mlýna jak o částice s větším nánosem činidla tak o částice, které jsou větší než odpovídá stacionárním podmínkám vynášení materiálu s nižším nánosem. Poněvadž toto ochuzování mlýna o hydrofobizační přísadu je řízeno materiálovou bilancí ve mlýně, dochází pochopitelně k materiálovým, koncentračním i distribučním pulzacím ve vynášecím proudu z mlýna. Pokud je ^{do} tohoto proudu zařazen pneumatický třídíč velikosti zrn materiálu, situace se komplikuje, protože třídící charakteristika každého pneumatického třídíče je závislá na rovnoměrnosti přísunu materiálu na vstupu a jeho kvalitě a to především co se týče jeho povrchových vlastností. Je tedy zřejmé, že koncentrační

a hmotové pulzy při vynášení materiálu z mlýna se následně umocňují na výstupu z třídiče, což znamená výkyvy v kvalitě nánosu a distribučním zastoupení rozměrů částic produktu. U mlýnů, které nejsou pneumaticky vynášeny, jako např. u vibračních mlýnů není situace tak složitá, přesto však různá pohyblivost částic s různým nánosem hydrofobizačního činidla způsobuje značný rozptyl jak v měřené koncentraci činidla v produktu, tak v rozměrové distribuci částic produktu. Popsané nepříznivé efekty vlivu koncentračního gradientu hydrofobizačního nánosu na melivu jsou pocho-pitelně podporevány přítomností povrchové vody, která konkuruje hydrofobizačním přísadám v obsazování povrchu plniva a vnáší tak do systému další prvek neurčitosti koncentračního gradientu vlhkosti materiálu, který poměry v mlýnu podstatně komplikuje, se všemi nepříznivými dopady na definované hodnoty kvality výstup-ního produktu.

Zčs. A.O.Č. 227513 je znám způsob výroby práškových karbonátových plniv, při kterém se karbonáty melou při teplotě alespoň 250°C . Při této teplotě dochází k dostatečnému vysušení plniva a uvol-nění zplodin rozkladu převážné většiny nečistot obsažených na povrchu plniva, což zabraňuje uvolňování plynných zplodin při zpracování plastů plněných takto upraveným plnivem.

Nevýhodou tohoto způsobu výroby práškových karbonátových plniv je nutnost použití speciálně upravených mlýnů, umožňujících udržovat požadovanou teplotu po celou dobu mletí a nemožnost intenzifikovat mletí hydrofobizačními mlecími přísadami, které se při teplotě 250°C rozkládají.

Při studiu celého procesu se ukázalo, že nepříznivý vliv na uvolňování plynných zplodin při zpracování plastů s karboná-tovými plnivy má především vlhkost plniva, která nepříznivě ovlivňuje i homogenitu hydrofobizační úpravy. Sušení je účelné provádět při nejmenším specifickém povrchu, kdy je energeticky nejméně náročné. S ohledem na tuto skutečnost byla proměřována energetická náročnost mletí při dávkování hydrofobizačního či-nidla jako funkce klesajícího středního zrna meliva, kdy bylo činidlo dávkováno. Bylo s překvapením zjištěno, že mlecí ener-gie nutná k danému stupni redukce velikosti zrna daného mate-riálu má své výrazné minimum při dávkování hydrofobizačního či-nidla až do meliva, které má střední zrno materiálu v rozmezí

20 až 100 μm a to do značné míry bez ohledu na použité mlecí zařízení. Tato skutečnost je vysvětlitelná tím, že hydrofobizační přísady plní svou funkci intenzifikátorů mletí zhruba až od střední velikosti zrna menší než 100 μm , podle druhu materiálu. Znamená to, že elektrické síly krystalických mřížek, které jsou pasivovány hydrofobizačními přísadami a které způsobují ve mlýně reaglomeraci meliva, mohou být v rovnováze s inerciálními silami při mletí až od této experimentálně ověřené hranice. Přítomnost hydrofobizačních činidel ve fázi mletí, kdy melivo nedosáhlo výše uvedené meze je nejen zbytečné, ale přímo škodlivé, poněvadž činidla snižují úhel vnitřního tření meliva podobně jako koeficient tření mezi melivem a aktivními částmi mlýna s výrazným efektem poklesu účinnosti mletí, která se tak obvykle pohybuje u mletí na úroveň středního zrna meliva 3,5 μm na hodnotách hluboko pod 10 %. Nepříznivého vlivu přítomnosti intenzifikátorů mletí se všimá již čs. A.O. č. 222428. Vzniklou situaci však řeší rozdělením režimu v násadových mlýnech na dvě fáze, přičemž do hrubého zrna dávkuje moderátor mletí s účinkem zvyšujícím koeficient tření meliva a mlecích těles a po dosažení určité, poměrně velmi vágně definované jemnosti dávkuje do vsádky intenzifikační přísadu. Tento způsob je však možný pouze u vsádkových výrob, pro které byl navržen a ne pro běžně používané kontinuální systémy přípravy plniv.

Předmětem vynálezu je způsob výroby práškových karbonátových plniv vícestupňovým suchým mletím přírodních karbonátů v přítomnosti hydrofobizačních přísad, při kterém se impregnace plniva ^{hydrofobizační přísadou} provádí až v té fázi mletí, kdy se dosáhne střední velikosti zrna meliva 400 až 10 μm a to s výhodou před započítím mikromletí. Alternativně před vlastní operací mletí nebo v takové fázi mletí, kdy střední velikost částic karbonátu neklesne pod 5 mm se surovina suší. Při sušení dosahuje povrchová teplota suroviny minimálně 150° C po dobu alespoň 1 minuty a množství vynášecí vzdušiny ze sušárny je alespoň 0,5 m³ na 1 m³ povrchu sušené suroviny přítomné v sušárně při maximální vlhkosti vynášecí vzdušiny 8 g/m³. Karbonát se nadále zpracovává v atmosféře o maximální vlhkosti 8 g/m³.

Jako surovina pro výrobu plniv mohou být použity vápence, dolomitické vápence nebo dolomity. Surovina se s výhodou pere a po mechanickém oddělení vody na síť se buď přímo suší, nebo ještě vlhká drtí na kusovitost, která není menší než 5 mm a teprve potom suší. Vhodné typy sušáren pro tento účel jsou všechny typy, které používají jako sušicí médium vzdušiny předeřáté rekuperačním způsobem, nejvhodnější jsou typy pásové, bubnové nebo fluidní lože.

Proces sušení je kontrolován povrchovou teplotou karbonátové drti, která musí být alespoň 150°C a maximální vlhkostí vynášecí vzdušiny, která je 8 g/m^3 přičemž na 1 m^2 povrchu karbonátu obsaženého v sušárně je třeba přivést alespoň $0,5\text{ m}^3$ předeřáté vzdušiny. Aby se dosáhlo potřebného vysušení, je třeba udržovat požadovanou teplotu povrchu karbonátu alespoň 1 minutu. Po průchodu sušárnou je třeba zabránit zpětnému navlhnutí suroviny a proto je nezbytné celou další výrobu provádět v ochranné atmosféře s vlhkostí menší než 8 g/m^3 .

Pro mletí vysušené drtě na rozměr zrna $d_{50} = 10 - 400\text{ }\mu\text{m}$ se použijí libovolné mlýny, které nebudou melivo kontaminovat ~~stěrovými~~ kovy nad povolenou mez. Dosažení tohoto stupně jemnosti je možné jednostupňově nebo v kombinaci několika způsobů mletí: variace poskytují mlýny kladivové, kulové, atritoly, vibrační a pneumatické s eventuálním předchozím zařazením kuželových, čelisťových nebo jiných drtičů. Poslední stupeň rozdržování materiálu - mikromletí je prováděno na speciálních mlýnech pro tento účel konstruovaných, které musí být při požadovaném stupni redukce zrna optimalizovány pro materiál i rozměry vstupní suroviny, protože mikromletí je z energického hlediska nejnáročnější fáze přípravy plniva. V úvahu přichází mlýny vibrační, kulové se speciálními mlecími tělesy, mlýny typu Molinex a mlýny akustické.

Impregnace hydrofobizačními mlecími přísadami se provádí před a nebo těsně po započetí mikromletí. Impregnace v mlýně po započetí mikromletí - tak zvaná simultánní úprava, je při výrobě plniv běžná, avšak jak bylo experimenty potvrzeno, homogenizace vstupního materiálu s hydrofobizačními přísadami před finálním mikromletím dává podstatně kvalitnější produkt.

Jako hydrofobizační přísady se používá obvykle titanoderivatů nebo směsí mastných kyselin.

Přínosem způsobu výroby podle vynálezu oproti všem známým způsobům je dosažení vysoké jakosti hydrofóbního práškového plniva dané homogenitou produktu, stálostí procenta přísad, úzkou distribucí velikosti částic materiálu a vysokým procentem krytí povrchu plniva hydrofóbním nánosem při velmi nízké specifické spotřebě energií.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady. Procenta v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Srovnávací mletí na vibračním mlýnu VM 20 Přerovských strojů při konstantních mlecích poměrech vsádky meliva, mlecích těles, otáček mlýna, nastavení nevývažků při násadevém režimu a na typu Molinex, modelovém laboratorním zařízení, představuje tabulka 1. V této tabulce je ukázána měrná specifická energie W_0 nutná na desintegraci drtě 5 V dle ČSN 72 1219 (t.j. 8 až 11,2 mm) na produkt kde 97 % částic je jemnějších než 20 μm , v závislosti na středním rozměru zrna meliva, kdy je vsádka meliva homogenizována s hydrofóbním činidlem (komerční směs vyšších mastných kyselin ASTRA) v množství 0,5 %. Jako doplňující parametr je uveden rozptyl obsahu činidla v produktu.

Tabulka 1

střední zrno (mm)	9,6	7,15	3,0	0,4	0,093	0,015	0,025	0,018	0,008
mlýn VM 20									
W_0 (GJ/t)	1,18	1,09	1,01	0,79	0,48	-	-	-	∞
d (%)	300	-	92	-	18	-	-	-	-
mlýn Molinex									
W_0 (GJ/t)	-	-	0,81	0,69	0,62	0,58	0,58	0,6	∞
d (%)	-	-	107	42	27	22	24	28	-

Tabulka 2

241 641

představuje vliv sušení na laboratorní horkovzdušné sušárně podle vynálezu to je doba pobytu 60 sek. při povrchové teplotě 150° C s vynášecími vzdušinami 0,5 m³ na m² povrchu drti na rozptyl obsahu hydrofóbního činidla v produktu

		střední zrno	
		(mm)	
d (%)	mlýn VM 20	nesušeno	92
		sušeno	53
	mlýn Molinox	nesušeno	107
		sušeno	64

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

241 641

1. Způsob výroby práškových karbonátových plniv více-
novým suchým mletím přírodních karbonátů v přítomnosti hydro-
fobizačních mlecích přísad, vyznačený tím, že ^{hydrofobizační přísadou} impregnace meliva
se provádí až v té fázi mletí, kdy se dosáhne střední velikost
zrna meliva 10 až 400 μm , a to s výhodou před započatím mikromletí.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že před vlastní
operací mletí nebo v takové fázi mletí, kdy střední velikost čás-
tic karbonátu neklesne pod 5 mm se surovina suší, přičemž povrch-
vá teplota suroviny dosahuje minimálně 150° C po dobu alespoň
1 minuty a množství vynášecí vzdušiny ze sušárny je na úrovni
alespoň 0,5 m³ vzdušiny na 1 m² povrchu sušené suroviny při maxi-
mální vlhkosti vynášecí vzdušiny 8 g/m³ a karbonát se nadále zpra-
covává v atmosféře o maximální vlhkosti 8 g/m³.