

C04B 7/345 (2006.01)
C04B 12/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-647
(22) Přihlášeno: 02.12.2020
(40) Zveřejněno: 17.02.2021
(Věstník č. 7/2021)
(47) Uděleno: 06.01.2022
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 16.02.2022
(Věstník č. 7/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
CN 106966615 A; JP 0948649 A; CZ 26 531 U1; CZ 2009-163 A3; CZ 1306-97 A3; CN 1261092 A; CN 109987906 A; JP 2010150108 A.

(73) Majitel patentu:
Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Brno,
Komárov, CZ
(72) Původce:
RNDr. Theodor Staněk, Ph.D., Brno, Žabovřesky,
CZ

(54) Název vynálezu:
**Způsob intenzifikace výroby cementového
slínku**

(57) Anotace:
Popisuje se způsob intenzifikace výroby cementového
slínku spočívá v přidání lithia a síry do surovinové
moučky určené pro výpal cementového slínku.
Intenzifikace tímto přídavkem zajistí snížení teploty
výpalu cementového slínku o 100 až 150 °C oproti
běžnému stavu a zvýšení počátečních jedno- a
dvoudenních pevností z něho vyrobeného cementu o 50
až 100 % oproti běžnému portlandskému cementu CEM
I.

Způsob intenzifikace výroby cementového slínku

Oblast techniky

5

Vynález se týká využití lithia a síry pro snížení teploty výpalu cementového slínku a zvýšení počátečních pevností z něho vyrobeného cementu.

10 Dosavadní stav techniky

Lithium má největší uplatnění při výrobě baterií, v keramickém a sklářském průmyslu, při výrobě maziv a v jaderné energetice. V současnosti narůstá jeho využití zejména v oblasti akumulace elektrické energie. Lze předpokládat, že by mohlo vzrůstat i množství odpadu s vyšším obsahem tohoto kovu. Protože cementářský průmysl je jedním z hlavních spotřebitelů různých druhů odpadů a druhotných surovin, je žádoucí zkoumat vliv lithia na tvorbu a vlastnosti portlandského slínku. Jelikož toto téma bylo zatím sledováno spíše okrajově, byl tento fenomén autorem vynálezu podrobněji studován samostatně a následně i v kombinaci se sírou.

20 Lithium se chová odlišně od sodíku a draslíku zejména proto, že při zvýšených teplotách v peci tvoří relativně netěkavý oxid Li_2O [1].

Přídavek Li_2CO_3 snižuje teplotu rozkladu CaCO_3 a proces probíhá dvoustupňově. Při přídavku 1 %, CaO tvořící se při nižších teplotách, reaguje s SiO_2 za vzniku $\beta\text{-C}_2\text{S}$ již při 750 °C. Reakce je dokončena při 1350 °C, vzniká $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a malé množství $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Přídavek 5 % snižuje konečnou teplotu reakce na 1290 °C, reakčními produkty jsou $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a malý podíl C_3S [2].

Malé množství Li_2O zlepšuje reaktivitu surovinové moučky snížením teploty počátku vzniku slínkové taveniny. Avšak pokud koncentrace Li_2O přesáhne 1 %, dojde k narušení přeměny C_2S na C_3S [1,3].

Při sledování vlivu různých kationtotvorných oxidů na reaktivitu systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byl zjištěn výrazně pozitivní vliv Li_2O a CuO při teplotě 1200 °C, který byl určen stanovením obsahu volného vápna po výpalech směsí za stejných definovaných podmínek [4].

35

Kolovos et al [5] zkoumali přídavek 2,5 % Li_2O do surovinové moučky. Po slinování při 1450 °C byly vzorky zkoumány pomocí SEM. Byly pozorovány výrazné odlišnosti ve srovnání s referenčním slínkem, zejména ve velikosti a tvaru belitických zrn. Krystaly alitu dosahovaly velkých rozměrů (80 až 200 μm), jejich omezení bylo prizmatické a byly uloženy v idiomorfním belitickém loži. Rozložení belitu kolem krystalů alitu bylo ve tvaru rybích kostí složených ze směsi protáhlých a oválných zrn. Oxid Li tvoří snadno eutektické směsi s SiO_2 a jedinečnou konfiguraci belitu lze přičíst vlivu iontů Li na krystalizaci a vývoj silikátů ve slínku.

Lithium v podobě různých solí může redukovat alkalicko-silikátovou reakci (ASR) v betonech. Například LiNO_3 může potlačit ASR tvorbou produktů, které chrání reaktivní minerály před další reakcí [1, 6].

Lithné soli působí také jako silný akcelerační proces jak portlandského cementu [7, 8], tak i sulfoaluminátových cementů [9].

50

Jsou známy patentové spisy, které ve složení surovin pro výpal slínku uvádějí podíl surovin s obsahem SO_3 a jsou známy jiné spisy uvádějící podíl surovin s obsahem Li_2O .

Spis CZ 303296 B6 (PV 2009-163 A3) „Belitický slínek a způsob jeho výroby“, uvádí belitický slínek s obsahem SO_3 v rozmezí 2,0 až 7,0 % hmotn., přičemž obsah dominantní slínkové fáze alitu je omezen na maximálně 20 % a teplota výpalu se uvádí 1350 až 1400 °C.

- 5 Spis PV 1997-1306 A3 „Způsob výroby cementového slínku“ uvádí způsob výroby cementových slínků, při kterém se k surovinové moučce přidávají sloučeniny síry v takovém množství, aby byl zachován v nárocích blíže neurčený poměr mezi obsahem sloučenin síry a obsahem alkalických oxidů K_2O a Na_2O ve prospěch sloučenin síry. Výpal ale probíhá za zcela jiných podmínek, odlišných od běžné výroby cementu, a to ve stacionárním vypalovacím reaktoru, který je stěžejním
10 předmětem tohoto spisu.

- Spis CN 106966615 A Method for preparing raw material and calcining Portland cement clinker by utilizing lithium salt residues, řeší využití odpadu z výroby uhličitanu lithného jako náhradní suroviny namísto jílové komponenty při přípravě surovinové moučky určené pro výpal slínku portlandského cementu. Výpal této surovinové moučky ale probíhá za běžných podmínek při
15 teplotách 1430 až 1480 °C.

- Spis JP 5148471 B2 Quick hardening cement popisuje rychle tvrdnoucí cement, který využívá jako urychlovač tvrdnutí směs uhličitanu lithného a dusitanu vápenatého nebo směs uhličitanu lithného a laktátu vápenatého. Jde tedy o intenzifikaci slínku portlandského cementu za studena, a ne při
20 výpalu.

- Rovněž ve spisu JP-H 0948649 A se využívá přídavek uhličitanu lithia do již vypáleného a rozemletého slínku pro zlepšení vlastností směsného pojiva, jehož jednou z komponent je portlandský slínek. Jde tedy také, jako v předchozím spisu, o využití lithné soli za studena až při
25 hydrataci pojiva. Nárokuje se zde množství 0,1 až 0,3 % hmotn. Li_2CO_3 , které odpovídá 0,04 až 0,12 % hmotn. Li_2O .

- Vynález si klade za úkol intenzifikovat výrobu cementu přídavkem složek, které obsahují lithium a síru, které způsobí snížení viskozity slínkové taveniny a umožní snížit teplotu výpalu slínku portlandského cementu až o 150 °C. Portlandský cement vzniklý pomletím tohoto
30 slínku s regulátorem tuhnutí na běžný měrný povrch pak bude vykazovat při vynaložení nižších energetických nákladů kvalitnější technologické parametry, zejména počáteční pevnosti po 1 a 2 dnech hydratace, než běžný portlandský cement.

35 Literatura

- [1] *Role of Minor Elements in Cement: Manufacture and Use*. Javed I. Bhatti (Ed.), PC Association, Skokie (1995).
[2] Kolovos K, Tsivilis T., Kakali G., The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. Part II: Cations, *Cem Concr Res* 32 (2002) 463-469.
40 [3] Mathur V.K., Gupta R.S. and Ahluwalia S.C., Lithium as intensifier in the formation of C_2S phase, *Proc. 9th ICCI*, vol. 1, Delhi, India (1992) 406-412.
[4] Saraswat P. Mathur V.K., Ahluwalia S.C., Thermal studies of the $\text{CaCO}_3\text{:SiO}_2$ (2:1) system containing lithium as dopant. *Termochim Acta* 97 (1986) 313-320.
45 [5] Kolovos K., Tsivilis T., Kakali G., SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cem Concr Comp* 27 (2005) 163-170.
[6] *Cement chemistry*. H. F. W. Taylor (Ed.), Academic press, London (1990).
[7] Leemann A., Bernard L., Alahache S., Winnefeld F., ASR prevention – Effect of aluminium and lithium ions on the reaction products, *Cem. Concr. Res.* 76 (2015) 192-201.
50 [8] Wang J., Qian C., Qu J., Guo J., Effect of lithium salt and nano nucleating agent on early hydration of cement based materials, *Constr. Build. Mat.* 174 (2018) 24-29.

- [9] Coumes C.C.D., Dhoury M., Champenois J.-B., Mercier C., Damidot D., Physico-chemical mechanisms involved in the acceleration of the hydration of calcium sulfoaluminate cement by lithium ions, *Cem. Concr. Res.* 96 (2017) 42-51.
- [10] Staněk T., Sulovský P., The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 1169 - 1175.

Podstata vynálezu

Uvedený úkol řeší cementový slínek tvořený následujícími složkami:

C_3S = alit = tricalciumsilikát

C_2S = belit = dicalciumsilikát

C_3A = tricalciumaluminát

C_4AF = tricalciumaluminátferit

C_{vol} = volné vápno.

Slínek přitom obsahuje podíl 2 až 5 % hmotn. SO_3 a 0,1 až 0,6 % hmotn. Li_2O , přičemž může být ve slínku v malém množství (do 5 % hmotn.) obsažen anhydrit ($CaSO_4$), fáze Li_4SiO_4 , případně Li_2CaSiO_4 .

Symbolsy v předchozím textu přitom znamenají: C = CaO, S = SiO_2 , A = Al_2O_3 a F = Fe_2O_3 .

Experimentálně bylo zjištěno, že uvedená kombinace přidávaných oxidů SO_3 a Li_2O způsobuje razantní snížení teploty výpalu slínku o 100 až 150 °C oproti běžné teplotě výpalu, která se pohybuje kolem 1450 °C a současně podporuje hydraulickou aktivitu ze slínku připraveného cementu v počátečním stádiu hydratace.

Kombinace oxidů SO_3 a Li_2O způsobuje snížení teploty vzniku slínkové taveniny a její viskozity. Tím dochází ke zvýšení rychlosti růstu krystalů slínkových fází a narušení jejich krystalové struktury, což má za následek zvýšení jejich hydraulické aktivity. Navíc bylo zjištěno, že je podpořena tvorba monoklinické modifikace alitu M_1 , která má vyšší hydraulickou aktivitu než běžnější modifikace M_3 [10]. V důsledku to znamená, že pevnosti cementu připraveného z tohoto slínku mají po 1 dni hydratace až o 100 % vyšší pevnost v tlaku než běžný portlandský cement CEM I 42,5R a po 2 dnech vyšší až o 50 %. Dlouhodobé pevnosti tohoto cementu po 90 dnech hydratace mají obvyklé hodnoty.

Cementový slínek o uvedeném složení je vyroben tak, že se do surovinové moučky pro jeho výpal přidávají suroviny se zvýšeným obsahem SO_3 a Li_2O , přičemž se reguluje obsah SO_3 ve slínku v rozmezí 2 až 5 % hmotn. a Li_2O v rozmezí 0,1 až 0,6 % hmotn. Jako zdroj těchto oxidů mohou figurovat sádrovec a uhličitán lithný, případně různé odpadní suroviny s obsahem těchto oxidů.

Objasnění výkresů

Na obr. 1 je znázorněný graf vývoje pevností v tlaku připravených cementů z dotovaných slínků a referenčního cementu CEM I 42,5 R.

Příklady uskutečnění vynálezu

Z běžných cementářských surovin byly připraveny surovinové moučky dotované Li_2O a SO_3 pro výpal slínku určeného pro přípravu cementu. Jako suroviny byly použity dva druhy vápenců, jílová břidlice a průmyslová Fe-korekce. Pro dotování vedlejšími oxidy byly použity sloučeniny $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a Li_2CO_3 . Drcené suroviny navážené v určených poměrech byly pomlety

v laboratorním kulovém mlýně na jemnost charakterizovanou zbytkem na síť o velikosti otvoru 0,09 mm 10 až 13 % hmotn. Surovinové moučky byly zgranulovány a vypáleny při různých teplotách od 1300 do 1350 °C. Vzniklé slínky byly charakterizovány chemickou analýzou a z hlediska fázového složení RTG difrakční analýzou.

5

Vypálené slínky byly pomlety v laboratorním kulovém mlýně s přídavkem 2 % hmotn. sádrovce jako regulátoru tuhnutí na cement s přibližně stejným měrným povrchem 400 m²/kg.

10

U cementů byly stanoveny následující technologické parametry: normální konzistence, tuhnutí a objemová stálost podle ČSN EN 196-3, pevnost v tlaku a v tahu za ohybu podle ČSN EN 196-1 po 1, 2, 7, 28 a 90 dnech hydratace. Pro porovnání parametrů byl použit běžný komerční cement CEM I 42,5R.

Souhrn výsledků je uveden v následující tabulce.

15

Tabulka: Parametry slínek dotovaných Li a S a z nich připravených cementů

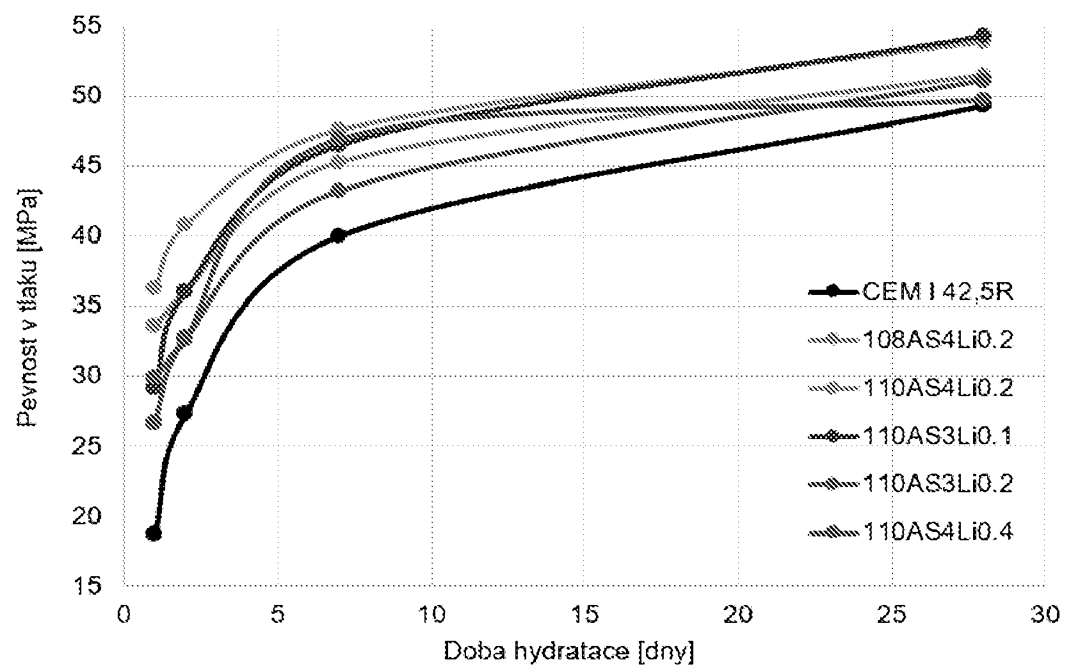
Cement	108AS4 Li0.2	110AS4Li0.2 Ma	110AS3Li0.2 Ma	110AS3Li0.1 Ma	110AS4 Li0.4Ma
Fáze	Fázové složení slínku v % hmotn.				
C ₃ S	57,6	66,7	40,2	48,2	42,8
C ₂ S	22,8	17,1	31,8	25,3	29,4
C ₁ A	2,9	3,2	8,7	9,6	10,8
C ₄ AF	12,9	10,4	12,4	10,8	10,8
C _{vol}	2,7	1,4	6,9	6,1	6,2
Anhydrit	1,1	1,2	-	-	-
Parametr	Chemické parametry slínku				
Li ₂ O (% hmotn.)	0,23	0,23	0,23	0,13	0,45
SO ₃ (% hmotn.)	3,51	3,61	2,83	2,71	3,28
SLP (%)	102,0	103,6	100,1	99,8	99,5
Ms	2,58	2,98	2,79	2,94	2,82
Mis	1,16	1,57	1,65	1,69	1,60
Parametr	Teplota a doba výpalu (°C, min)				
Teplota	1325	1325	1350	1330	1300
Doba výpalu	120	120	60	120	120
Parameter	Měrný povrch cementu v m²/kg				
Měrný povrch	401	401	401	401	406
Doba hydratace	Pevnost v tlaku v MPa				
1 den	33,6	36,3	26,7	29,2	29,9
2 dny	36,1	40,8	32,6	36,0	32,8
7 dní	45,3	47,6	43,2	46,5	46,9
28 dní	51,5	53,9	51,1	54,3	49,7
90 dní	57,0	61,5	57,0	58,9	52,2
Parametr	Další technologické parametry (% , min, min, mm)				
Normální konzistence	29,0	28,7	29,3	29,0	30,7
Počátek tuhnutí	90	120	120	130	100
Doba tuhnutí	110	140	150	170	150
Objemová stálost	1,0	0,5	7,5	0,0	13,0

Z obr. 1 je patrný průběh pevností cementů připravených z dotovaných slínků a porovnání s vývojem pevností běžného komerčního cementu CEM I 42,5 R.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob intenzifikace výroby cementového slínku, tvořený z minimálně 95 % hmotn. alitem, belitem, tricalciumaluminátem, tetracalciumaluminátferitem a volným vápnem, **vyznačující se tím**, že se do surovinové moučky určené pro výpal slínku přidává surovina se zvýšeným obsahem SO_3 a současně surovina se zvýšeným obsahem Li_2O , přičemž se reguluje obsah SO_3 ve slínku v rozmezí 2,0 až 5,0 % hmotn. a obsah Li_2O ve slínku v rozmezí 0,1 až 0,6 % hmotn.
2. Způsob intenzifikace výroby cementového slínku podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se slínek vypaluje v cementářské peci při teplotě 1300 až 1350 °C a do surovinové moučky se přidává sádrovec a uhličitán lithný, případně různé odpadní suroviny s obsahem Li_2O a SO_3 .

1 výkres



Obr. 1