

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2013-624

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 14/10

(2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.08.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **25.02.2015**
(Věstník č. 8/2015)

(71) Přihlašovatel:
Sedlecký kaolin a. s., Božičany, CZ

(72) Původce:
Ing. František Ptíčen, Praha 8, CZ
Bc. Vojtěch Zítka, Bsc., Vysoká, CZ

(74) Zástupce:
Pavel Reichel a kol., Ing. Pavel Reichel, Lopatecká
14, 147 00 Praha 4

pucolánem o vysoké reaktivitě.

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob zvyšování reaktivity a získávání
pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou
ze silikátové suroviny**

(57) Anotace:
Způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny, kdy silikátová surovina, obsahující zejména plavený kaolin nebo jíl, případně zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit nebo mastek, se po vysušení na vlhkost 0 až 10 % hmotn. delaminuje mletím a třídí na jemný až ultra jemný prášek až nanočástice za současného zvyšování obsahu nejjemnějších částic pod 2 mikrometry, načež takto připravený různě jemný vytříděný prášek s přesnou granulometrickou křivkou se kalcinuje v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži na teplotu v teplotním pásmu 700 °C až 1400 °C při volitelné rychlosti výpalu v žárovém pásmu ve zvolené vypalovací neutrální, redukční nebo oxidační atmosféře pece, s možností regulace mikroporozity a pevnosti resp. tvrdosti vypalovaných částic. Kalcinace v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži může být s výhodou v teplotním pásmu 850 °C až 1150 °C, rychlost kalcinace je v rozsahu 10 až 30 minut. Vypálený kalcinovaný produkt jako umělý pucolán se dále může třídit a směšovat, podle požadavku na granulometrickou skladbu a reaktivitu zejména metakaolinu, metalupku, metabentonitu nebo metamastku s vysokou pucolánovou aktivitou. Dále se popisuje způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny, tvořené přírodním pucolánem bez kalcinace, zejména zeolitem, diatomitem, pemzou a/nebo tufy, kdy tato silikátová surovina se mísí s přírodním a/nebo umělým

Způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny.

Dosavadní stav techniky

Vypálený umělý pucolán, například metakaolin, metalupek, metabentonit, v podobě cihel, tvárnic, granulí, nudlíček, kousků, placek a podobně se postupně drtí, mele v mlecím agregátu a třídí. Tím se získává vypálený produkt o zrnitosti se středním zrnem přibližně 1 až 10 μm , nejčastěji 4 až 6 μm , s reaktivitou v rozmezí přibližně 800 až 1200 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{gram}$ pucolánu. Reaktivita (pucolánová aktivita) umělého pucolánu připraveného tímto způsobem není dostatečně vysoká. Je znám i postup výpalu práškového pucolánu s velmi vysokou reaktivitou, ale v pohyblivé vypalovací vrstvě či loži, krátkodobě za letu v proudu pálícího média, nebo v rotační či fluidní peci, kdy se vypalovaný prášek během kalcinace pohybuje. Tento postup je však investičně náročný a navíc nedovoluje kalcinovat ultra lehké částice silikátové suroviny se zvýšeným podílem částic pod 500 nm.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je zvyšování pucolánové aktivity s ovlivňováním mikroporozity a tvrdosti (pevnosti) částic umělého pucolánu a možností jejich fyzikálně chemické povrchové úpravy před i po výpalu. Předmětem vynálezu je způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny. Podstata vynálezu spočívá v tom, že silikátová surovina, obsahující zejména plavený kaolin nebo jíl, případně zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit nebo mastek, se po vysušení na vlhkost 0 až 10 hm. % delaminuje mletím a třídí na jemný až ultra jemný prášek až nanočástice za současného zvyšování obsahu nejjemnějších částic pod 2 μm , načež takto připravený různě jemný vytríděný prášek s přesnou granulometrickou křivkou se kalcinuje v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži na teplotu v teplotním pásmu 700°C až 1400°C při volitelné rychlosti výpalu v žárovém pásmu ve zvolené vypalovací neutrální, redukční nebo oxidační atmosféře

pece, s možností regulace mikroporozity a pevnosti resp. tvrdosti vypalovaných částic. Kalcinace v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži může být s výhodou v teplotním pásmu 850°C až 1150°C. Vypálený kalcinovaný produkt jako umělý pucolán se dále může třídit a směšovat, podle požadavku na granulometrickou skladbu a reaktivitu metakaolinu, metalupku, metabentonitu, metamastku a podobně s vysokou pucolánovou aktivitou.

Tím, že dochází k úpravě granulometrie vhodné silikátové suroviny pro výrobu pucolánu řízeným mletím a tříděním před výpalem a kalcinace je prováděna v nehybné vypalovací vrstvě či loži, mají vypálené částice umělého pucolánu vysokou pucolánovou reaktivitu s Ca(OH)_2 (1200 až 2000 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu). Zvyšování reaktivity umělého pucolánu je tak možné řídit jemností mletí a tříděním silikátové suroviny před jejím výpalem (kalcinací) v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny, tvořené přírodním pucolánem bez kalcinace, zejména zeolitem, diatomitem, pemzou a/nebo tufy, kdy tato silikátová surovina se mísí s přírodním a/nebo umělým pucolánem o vysoké reaktivitě. Zvyšování pucolánové aktivity přírodního i umělého pucolánu lze rovněž dosáhnout smícháním s produktem o vysoké reaktivitě.

Způsobem úpravy silikátové suroviny a způsobem výpalu podle tohoto vynálezu dochází po kalcinaci k mírnému posunutí středního zrna metakaolinu, metalupku, metabentonitu, metamastku apod. k vyšším hodnotám oproti původnímu stavu meliva před výpalem (cca o 20-100 %). Výpal v nehybné vrstvě nebo loži s uzavřeným vzduchem mezi částicemi jemně vytříděné silikátové suroviny umožňuje dále ovlivňovat a regulovat mikroporozitu a tvrdost (pevnost) částic umělého pucolánu s možností jejich fyzikálně-chemické povrchové úpravy před i po výpalu. Na rozdíl od technologií výpalu prášku v mikrosekundách umožňuje nový způsob prodloužení doby rychlovýpalu, například v minutách, a tím i možnost částečné tvorby vysoce rezistentního, tepelně a chemicky odolného žáruvzdorného minerálu mullitu.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Plavený granulovaný kaolin Sedlec Ia s vlhkostí do přibližně 5 hm. % se zdrobní na prášek v přerovské mlýnici s předsoušením. Granule (nudličky) jemně plaveného kaolinu s obsahem přibližně 55 hm.% částic pod $2\text{ }\mu\text{m}$ se bez zvýšení obsahu jemných částic převedou na prášek, který se vypaluje (kalcinuje) v rychlovýpálné mikrotunelové peci ve vypalovací vrstvě 15 cm při teplotě výpalu $1020^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ v oxidační atmosféře. Po jeho odsátí z pecního vozu se získá zrnitostní frakce umělého pucolánu jako metakaolinu se středním zrnem d_{50} $5,17\text{ }\mu\text{m}$ s vysokou hodnotou pucolánové aktivity (reaktivity) $1679\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{gram metakaolinu}$. Pro srovnání - stejný plavený kaolin vypálený klasicky v granulích a poté po kalcinaci drcený, mletý a tříděný se středním zrnem $4,30\text{ }\mu\text{m}$ má reaktivitu $1185\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{gram vzorku}$, to je rozdíl téměř 500 mg ve prospěch způsobu zvyšování pucolánové aktivity podle tohoto vynálezu.

Pozn.: Přerovská mlýnice je mlecí zařízení s dosoušením, které pouze rozdrť např. nudličku kaolinu na prášek (příklad jemného mletí bez zvyšování nejjemnějších částic pod $2\text{ }\mu\text{m}$).

Příklad 2

Plavený kaolin Sedlec Ia, třídy „A“ s vlhkostí kolem 1,5 hm.% a s obsahem částic pod $2\text{ }\mu\text{m}$ 55 hm.% se v kontinuálním mlýnu typu HICOM mele a třídí na vzduchovém třídíči se štěrbinou $9\text{ }\mu\text{m}$ se současným zvyšováním obsahu ultra jemných částic z 55 hm.% na 75 hm.%. Ultra jemný prášek se pak vypaluje v nehybné vrstvě 15 cm v mikrotunelové peci s posunem vozů 15 minut. Po kalcinaci se získá velmi reaktivní metakaolin s pucolánovou aktivitou $1750\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{gram vzorku}$. Pro porovnání stejný kaolin Sedlec Ia, tř. „A“ byl vypálen konvenční technologií kalcinací granulí (nudliček) ve vrstvě 15 cm. Po jejich rozemletí v kontinuálním bubnovém mlýně ALPINE a jemném vytrídění na 7 mikronovém třídíči byl získán umělý pucolán metakaolin se středním zrnem $2,4\text{ }\mu\text{m}$ s pucolánovou aktivitou /reaktivitou/ $1204\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{gram vzorku}$, to je rozdíl $546\text{ mg Ca(OH)}_2/\text{gram pucolánu}$ ve způsobu podle tohoto vynálezu.

Příklad 3

Zpevněný kaolinitický jílovec podrcený pod přibližně 4 cm nebo plavený kaolin v nudličkách o průměru asi 10 mm a délce přibližně 2 cm se vypaluje při teplotě výpalu 1250°C. Při výpalu se odtahují jemné, nedopálené částice jako odprašek nebo úlet o zrnitosti v rozsahu přibližně 0 až 100 µm, které po dopálení v nehybném loži pece mají reaktivitu asi 1250 mg Ca(OH)₂/gram vzorku. Stejná surovina vypálená klasicky v rotační peci (kousky jílovce, resp. nudličky kaolinu) má po jemném mletí a třídění pucolánovou aktivitu 1080 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu, to je nižší o cca 170 mg Ca(OH)₂/gram vzorku.

Příklad 4

Kalcinací ultra jemného prášku plaveného kaolinu s vysokým obsahem kaolinitu a Al₂O₃ (36 až 39 hm.% po vysušení) v zrnitostní frakci s obsahem částic pod 500 nm až 55 hm.% v kontinuální mikrotunelové peci s redukční atmosférou a teplotou výpalu cca 750 až 950°C se získá metakaolin s vysokou pucolánovou aktivitou 1960 mg Ca(OH)₂/g pucolánu, vysokou hodnotou odrazivosti (podle podmínek výpalu v rozmezí 0,89-0,93) a s vysokou bělostí po výpalu /90-93 % R 457 nm/.

Příklad 5

Byla porovnávána pucolánová aktivita kaolinu Sedlec Ia s různou granulometrickou skladbou před výpalem v práškovém stavu. Pucolánová aktivita práškového odprašku z fluidní sušárny v zrnitostní frakci 0-0,5 mm se středním zrnem cca 40 µm má po výpalu reaktivitu 1165 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu. Stejný kaolin vypálený v zrnitostní frakci 0-2 mm s obsahem ultra jemných částic (asi 60 hm.%), ale také částic hrubších ve frakci cca 0,5-2 mm (asi 40 hm.%) má reaktivitu 1195 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu. Jemně namletý stejný kaolin v prášku z přerovské mlýnice se středním zrnem 5,2 µm má po rychlovýpalu reaktivitu 1679 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu. Ultra jemný prášek stejného kaolinu se středním zrnem cca 1,5 µm vypáleného v podobě metakaolinu v nehybné vrstvě má pucolánovou aktivitu (reaktivitu) 1860 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu a ultra jemný prášek stejného kaolinu se zvýšeným obsahem nanočástic (např. částice pod 0,5 µm asi 55 hm.%) a středním zrnem asi 0,45 µm má po výpalu reaktivitu 1985 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 6

Zvyšovat reaktivitu umělých pucolánů nebo směsi přírodního pucolánu s umělým lze i jejich mícháním, a to před výpalem, ale i po provedeném výpalu (kalcinaci). Tak například směs přírodního pucolánu zeolitu Bartošova Lehôtka s původní reaktivitou ve frakci 0,5-5 mm po výpalu asi 792 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu s kaolinem Sedlec la, tř.“C“ ve frakci 0-4 mm po výpalu s reaktivitou asi 1181 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu má po smíchání v poměru 80 hm.% zeolitu + 20 hm.% kaolinu reaktivitu cca 985 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu.

Příklad 7

Porovinový jíl s obsahem Al_2O_3 cca 30 až 36 hm.% po vysušení se po rozpojení a vysušení v kusovitém stavu ve fluidní sušárně zdrobní, jemně rozemele a vytřídí a získá se jemná frakce jílu v práškovitém stavu. Po provedené kalcinaci v nehybném loži se získá pálený produkt s pucolánovou aktivitou 1265 Ca(OH)_2 /gram pucolánu.

Příklad 8

Směs plaveného kaolinu nebo jílu ve frakci 0-2 mm s 20 hm.% ultra jemně mletým plaveným kaolinem se zvýšeným obsahem nanočástic (pod 0,5 μm) se vypaluje v kontinuální peci s nehybnou vrstvou v redukční atmosféře v teplotním pásmu 900 až 1100°C a získá se bílý produkt se zvýšenou reaktivitou 1350 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu. Podobně smícháním obou složek po výpalu jednotlivě (pucolánová aktivita kaolinu ve frakci 0-2 mm cca 1185 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu, reaktivita ultra jemného prášku se zvýšeným obsahem částic pod 0,5 μm činí 1920 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu) bylo dosaženo vysoké reaktivity granulometrické směsi.

Příklad 9

Výpalem ultra jemně mletého a tříděného prášku plaveného kaolinu se sníženým obsahem barvicích oxidů v pecním voze v redukční atmosféře při teplotě výpalu v rozmezí 800-1100°C bylo získáno vysoce bílé a měkké plnidlo s bělostí 88-92 % R 457 nm a sníženou hodnotou abrazivity (10-20 mg/100 g) a velmi vysokou reaktivitou (pucolánovou aktivitou) 1540 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu.

Příklad 10

Jemné odpadní produkty o zrnitosti cca 0-2000 μm získané při úpravě kaolinu, jílu, jílovce a jiné silikátové suroviny jako odprašky, úlety, ale také jako prachovité podíly z třídění na hydrocyklonu, se po vysušení nebo i po odvodnění, popřípadě i namletí, kalcinují v nehybné vypalovací vrstvě při teplotě výpalu cca 700°C až 1100°C v kontinuálním tepelném agregátu s možností řízené atmosféry. Po výpalu se získají různé zrnitostní frakce pucolánu se zvýšenou pucolánovou aktivitou (např. 1000 až 1350 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu).

Příklad 11

Bentonitický jíl s vysokým obsahem minerálu montmorillonitu (cca 70 hm.%) se po vysušení vypálil za stejných podmínek kalcinace, jako kousky v zrnitostní frakci 0,5-5,0 mm, jako jemný prášek bez navýšení obsahu nejjemnějších částic a jako ultra jemně mletý bentonit s vysokým obsahem částic pod 0,5 až 1 μm . S jemností granulometrické skladby stoupala stanovená reaktivita pucolánového produktu (metabentonitu, metamontmorillonitu) od cca 750 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu ve frakci 0,5-5,0 mm, přes 1050 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu pro práškový vzorek až po pucolánovou aktivitu přibližně 1280 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu (ultra jemný vypálený prášek).

Příklad 12

Jemný prášek mastku (talku) byl kalcinován v nehybné vypalovací vrstvě v mikrotunelové peci při teplotě výpalu 950 až 1000°C a posunu vozů 20 minut. Po výpalu byl získán metamastek s pucolánovou aktivitou 850 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu.

Příklad 13

Hrubší prášek zeolitu Bartošova Lehôtka v zrnitostní frakci pod 200 μm vykázal pucolánovou aktivitu 654 mg Ca(OH)_2 /gram přírodního pucolánu. Po výpalu stejné zrnitostní frakce v nehybné vrstvě při teplotě 1000°C byla naměřena reaktivita 703 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu a po úpravě jemným namletím a kalcinací činila pucolánová aktivita 950 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny, **vyznačující se tím, že** silikátová surovina, obsahující zejména plavený kaolin nebo jíl, případně zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit nebo mastek, se po vysušení na vlhkost 0 až 10 hm. % delaminuje mletím a třídí na jemný až ultra jemný prášek až nanočástice za současného zvyšování obsahu nejjemnějších částic pod 2 mikrometry, načež takto připravený různě jemný vytříděný prášek s přesnou granulometrickou křivkou se kalcinuje v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži na teplotu v teplotním pásmu 700°C až 1400°C při volitelné rychlosti výpalu v žárovém pásmu ve zvolené vypalovací neutrální, redukční nebo oxidační atmosféře pece, s možností regulace mikroporozity a pevnosti resp. tvrdosti vypalovaných částic.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** kalcinace v nehybné vypalovací vrstvě nebo loži je v teplotním pásmu 850°C až 1150°C.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** rychlost kalcinace je v rozsahu 10 až 30 minut.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím, že** vypálený kalcinovaný produkt jako umělý pucolán se dále třídí a směšuje, podle požadavku na granulometrickou skladbu a reaktivitu zejména metakaolinu, metalupku, metabentonitu nebo metamastku s vysokou pucolánovou aktivitou.
5. Způsob zvyšování reaktivity a získávání pucolánu s vysokou pucolánovou aktivitou ze silikátové suroviny, tvořené přírodním pucolánem bez kalcinace, zejména zeolitem, diatomitem, pemzou a/nebo tufy, **vyznačující se tím, že** tato silikátová surovina se mísí s přírodním a/nebo umělým pucolánem o vysoké reaktivitě.