

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

247068
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 25/02

(22) Přihlášeno 14 10 82

(21) (PV 7337-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 10 81
(2955/81) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 08 88

(72)

Autor vynálezu

SAJÓ ISTVÁN dr., VAMOS GYÖRGY dr., SIPOS BARBARA,
ÜRMÖSSY MIKLÓS, ZEMPLÉN ÉVA, BORSOVSZKY ÉVA, BUDAPEŠT,
BARTA LÁSZLÓ, VÉCS (MLR)

(73)

Majitel patentu

ENERGIAGAZDÁLKODÁSI INTÉZET, VASIPARI KUTATÓ INTÉZET,
BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob stanovení aktivity pevných látek

1

2

Řešení se týká způsobu stanovení aktivity pevných látek, zejména pucolanů, z hlediska jejich průmyslového využití. Při tomto způsobu se pevné látky uvádějí ve styk s fluoridovými ionty v kyselém prostředí, v systému o konstantním tepelném obsahu a měří se a vyhodnocuje se změna tepelného obsahu v počáteční, například lineární fázi reakce, probíhající v systému.

Vynález se týká způsobu rychlého zjišťování kvality pevných materiálů, zvláště pucolanů. Cílem výše uvedeného zjišťování kvality je předem stanovit nebo určit možnost průmyslového použití těchto materiálů.

Z praktického hlediska je velmi důležité předem stanovovat některé důležité vlastnosti základních průmyslových surových materiálů, které se používají pro výrobu některých průmyslových výrobků, neboť ze znalosti těchto vlastností je možno předem určit optimální podmínky pro průmyslové využití. Výše uvedenými základními surovými materiály jsou hlavně minerály a ostatní látky minerálního původu, přičemž v různých oborech průmyslové činnosti se používá velkých množství těchto surovin, které mají různorodé chemické a fyzikální vlastnosti. Pokud se týče předběžného zjišťování kvality uvedených surovin, je zde vždy snaha rozrušit celkovou strukturu, od které se odvozují chemické vlastnosti zkoušených materiálů, přičemž toto stanovování se provádí běžnými analytickými metodami, zatímco metody bez používání rozrušení suroviny se používají pro stanovení fyzikálních vlastností.

Ovšem v praktických situacích se velmi často vyskytují případy, kdy je nutno stanovit takové charakteristické vlastnosti, které jsou odvozeny jak od chemických, tak i od fyzikálních vlastností materiálu a vzájemná interakce těchto vlastností nemůže být numericky stanovena nebo je možno tyto vztahy zjišťovat velmi komplikovanými metodami. Z výše uvedeného je patrné, že skutečné vlastnosti surovin, které jsou charakteristické pro určité materiály, jako je například reaktivita, je možno stanovit pouze zevrubně, přičemž se používá pro toto stanovování běžných metod, jejíž provedení trvá velmi dlouho, především v případech reakcí mezi pevnými látkami. Je nutno poznamenat, že chování určitých materiálů v dané reakci je určováno mnoha faktory, a to nejenom chemickým složením těchto materiálů, ale kromě jiného i hodnotou specifického povrchu, přístupností tohoto povrchu, poměrem mezi krystalickou a amorfni fází, rozměrem a porózitou částic, kapacitou k navlhčení atd.

Toto výše uvedené tvrzení zvláště platí v případech předběžného zjišťování kvality pucolanů a jiných látek minerálního původu nebo produktů získaných mletím a směsí těchto látek. Je třeba uvést, že stanovování těchto vlastností uvedených materiálů, které je důležité z hlediska dalšího možného průmyslového využití, je častým úkolem, který je možno řešit s použitím běžně známých metod pouze se značnou časovou ztrátou a za značných obtíží. Například je možno uvést, že požadavky kladené na pucolany, to znamená popílek, mohou být velmi rozdílné v závislosti na oblasti použití tohoto materiálu. Na základě literárních re-

šerší a zkušeností známých až dosud je možno všeobecně konstatovat, že popílký s hrubší velikostí částic a určitým obsahem vlhkosti jsou vhodné pro stavbu odolných valů, přičemž popílký s jemnými částicemi, které jsou v podstatě suché, jsou nejlepším materiálem pro betony jako přídatná činidla. Ovšem nejdůležitější charakteristickou vlastností popílků, kterých se používá pro beton nebo pro maltu, nebo jiných pojivových materiálů použitých jako přísady, je tak zvaná hydraulická aktivita.

Tímto termínem se míní taková vlastnost popílků, při které jsou rozpustné složky tohoto popílků schopné reagovat s hydroxidem vápenatým vznikajícím hydratací pojivových materiálů, například v betonu, nebo přidávaným do systému jakýmkoliv jiným způsobem, a jako výsledek této reakce vzniknou hydratované fáze, hlavně vápenatokremičitanové hydráty. Tyto látky jsou podobné hydratovaným produktům v betonu a od nich závisí vazná schopnost. Rychlost těchto reakcí závisí ve značné míře na množství složek rozpustných v dané reakci, to znamená, že závisí na chemickém složení materiálu, na velikosti jeho specifického povrchu a na poměru sklovitých fází.

Dále je ovšem třeba uvést, že v tomto oboru neexistuje žádná standardizovaná analytická metoda pro toto zjišťování kvality popílků. Jelikož hydraulická aktivita popílků závisí na jeho výše uvedených chemických a fyzikálních vlastnostech používá se pro zjišťování kvality tohoto popílků v praktických případech zejména tak zvané vápnové adsorpční metody. Tato metoda je popsána v seznamu standardů SSSR, přičemž v textu uvedeného vynálezu bude označována jako metoda GOST. Prakticky toto ovšem znamená, že zjišťování kvality surového materiálu, v uvedeném případě popílků, může být provedeno pouze předepsaným způsobem uvedeným v tomto standardu, to znamená po 28 dnech. To znamená, že je možno zatřídit tento popílek jako použitý pucolan podle kvality v následujícím provozním stupni pouze po proběhnutí tohoto intervalu. Dokonce i v případě příznivých výsledků výše uvedené analýzy je nutno počítat s tím, že se mohou fyzikální vlastnosti popílků zcela změnit ve srovnání s počátečním stavem v intervalu, kdy je prováděna analýza, nebo se mohou různé druhy popílků smísit v průběhu jejich skladování.

Z výše uvedeného je patrné, že známé metody zjišťování kvality pucolanů mají velký nedostatek v tom, že vyhodnocení tohoto materiálu z hlediska nejlepší využitelnosti je možno provést pouze s velkým časovým odstupem, to znamená po 28 dnech. Kromě toho je nutno uvést, že tyto metody jsou poněkud těžkopádné, přičemž pouze schopnost adsorpce vápna uvažovaného materiálu se stanoví v podstatě chemickou analý-

zou. Pokud se týče dosavadního stavu techniky, není podle dosavadních znalostí vyvinuta žádná metoda, kromě výše uvedené, pro stanovení hydraulické aktivity pucolanů a pro zjišťování kvality těchto materiálů z hlediska jejich průmyslového využití.

Vzhledem k výše uvedenému je cílem vynálezu vyvinout metodu zjišťování kvalitativních vlastností pucolanů pomocí rychlého, přesného a numerického stanovení a tak umožnit vyhodnocování kvality uvažovaného pevného materiálu v krátkém časovém intervalu. V provedení této metody zjišťování kvality pevného materiálu podle vynálezu je zahrnuto určení takových vlastností daných materiálů, prachovitých látek nebo produktů, získaných mletím, které jsou úzce spjata s obvyklými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Z jiného hlediska je cílem uvedeného vynálezu umožnit rychlé určení vhodnosti daných materiálů pro daná technologická zpracování a rovněž je cílem vynálezu navrhnout rychlou kontrolní metodu zjišťování kvality materiálů v technologických operacích, při kterých se provádí předběžné zpracování materiálů, která zahrnují rozmělnění a rozemílání.

Podstata způsobu podle vynálezu ke stanovení aktivity pevných látek, zejména pucolanů, z hlediska jejich průmyslového využití spočívá v tom, že se pevné látky uvádějí ve styk s fluoridovými ionty v kyselém prostředí v systému o konstantním tepelném obsahu, přičemž se měří a vyhodnocuje změna tepelného obsahu v počáteční, například lineární fázi reakce, probíhající v systému. Časová funkce změny tepelného obsahu v systému se může převést na změnu napětí a stanoví se vzestup takto získané křivky, například v lineární fázi této křivky.

Měření a vyhodnocování změny tepelného obsahu se provádí v intervalu od 5 do 30 sec.

Předem určená konstantní hodnota charakteristická pro danou pevnou látku se naprogramuje a změřené údaje o změně množství tepla se vyhodnocují za použití uvedené hodnoty.

Vynález je založen na zcela neočekávatelném zjištění, že je možné určit pucolanové vlastnosti a aktivitu pevných materiálů, zejména pucolanů, z hlediska potřeb jejich průmyslového využití, jednou číselnou hodnotou, přičemž se při tomto stanovení zkoumaný materiál s konstantním tepelným obsahem přivede do styku s fluoridovými ionty v kyselém prostředí, a v průběhu reakce, která nastane v tomto systému se měří změna tepelného obsahu a tato změna se vyhodnotí v počáteční, ve výhodném provedení přibližně v lineární fázi, přičemž ještě výhodnější je měřit dané hodnoty v intervalu menším než 30 sekund po zahájení reakce, například v intervalu asi 20 sekund, a časová funkce změny tepelného obsahu se převede na změnu napětí. Dále se určí vzestup této uvedené křivky, a získá se hod-

nota, která je úzce spjata s charakteristikou daného materiálu, to znamená s výše uvedenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi daného materiálu. Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se použije běžný počítač připojený na výše popsaný teploměrný systém analyzátoru, který vyhodnocuje tato změřená a vypočtená data přímo jako miligramy absorbovaného oxidu vápenatého CaO na gram popílku, přičemž se použije konstanty programované předem podle adsorpce oxidu vápenatého získané metodou GOST. Je samozřejmé, že postup podle uvedeného vynálezu je možno rovněž provést pomocí grafického vyhodnocení výsledků získaných ze změny tepelného obsahu a měřených teploměrným způsobem, to znamená zjišťovat vzestup křivky v lineárním intervalu a porovnat tyto hodnoty se standardní metodou, bez použití předem naprogramovaného počítače, přičemž ovšem při tomto postupu je metoda pomalejší a obtížněji proveditelná. V daném případě není uveden typ počítače, který není důležitý z hlediska postupu podle uvedeného vynálezu. Pro vyhodnocování výsledků je rovněž možno vzít v úvahu delší nebo kratší intervaly změny tepelného obsahu. V každém případě z hlediska spolehlivosti určení je vhodné provádět měření postupem podle vynálezu v lineárním intervalu časové funkce změny tepelného obsahu.

Následující příklady ilustrují blíže postup podle uvedeného vynálezu, přičemž nijak neomezuji rozsah tohoto vynálezu.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu provedení byl odebrán průměrný vzorek popílku pocházející z parní elektrárny, jehož hmotnost činila 3 gramy a tento vzorek byl přidán do 200,0 mililitrů 5% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové za kontinuálního míchání. Takto vzniklá vodná kaše se vloží do měřicího článku teploměrné titrační aparatury. Po termostatování, které probíhalo po dobu 5 minut, se kaše ztutruje v intervalu 1 minuty přidáním 40% vodného roztoku fluorovodíku v přebytku za kontinuálního míchání. Během tohoto časového intervalu se zaznamenává teplotní změna a stanoví se zvětšení tepelného obsahu změřené v intervalu 20 sekund a tato hodnota se vyhodnotí na počítači a stanoví se hodnota aktivity. Tato hodnota činila v tomto případě 40 miligramů CaO/g popílku.

Provedením titrace stejného průměrného vzorku popílku vodným roztokem hydroxidu vápenatého metodou GOST je možno zjistit hodnotu adsorpce po 28 dnech, která činí 39 miligramů CaO/g popílku, po sumarizaci hodnot každého dne.

Pro zjištění kvality uvedeného vzorku popílku metodou podle uvedeného vynálezu se

tento popílek použije ve formě směsi s vápnem v poměru 1 : 4 pro stavbu silnice pro zemědělské účely, přičemž smluvní partner požadoval směs vápna a popílku jako pojivového materiálu místo cementu.

Vzhledem k tomu, že kvalitu popílku nebylo již možno stanovit standardními metodami v požadovaném časovém intervalu, byla kvalita popílku zjišťována metodou podle vynálezu.

Toto rychlé použití metody podle vynálezu se projevilo ve značných úsporách na stavbě silnice dlouhé 2,1 kilometru.

Příklad 2

Podle tohoto provedení byl zkoumán popílek pocházející z parní elektrárny, přičemž vznikla možnost přidávat tento popílek do cementu v případě, že by byla aktivita tohoto popílku větší než 70 miligramů CaO/g popílku. V tomto případě není nutné rozemílat popílek a cement společně. V tomto provedení byly tedy odebírány vzorky v pravidelných intervalech 30 minut z popílku, který byl kontinuálně odváděn z parní elektrárny a vzorky byly analyzovány a výsledky vyhodnocovány stejným způsobem jako v příkladu 1. Vzhledem k tomu, že příprava vzorku a analýzy trvaly pouze několik minut a vyhodnocení aktivity trvalo pouze několik sekund, bylo možno provádět postup kontinuálním způsobem, přičemž v případě, kdy byla hodnota aktivity větší než 70 miligramů CaO/g popílku, s povolenou odchylkou $\pm 10\%$, byl tento popílek uskladňován v silu a v případě, kdy kvalita popílku byla pod tímto limitem, byl popílek odváděn do odpadního prostoru. Tímto

způsobem se podařilo odvádět do sila takové podíly popílku, u kterého byla hodnota aktivity průměrně 94 miligramů CaO/g popílku a tento popílek je možno přímo použít pro výrobu cementu. Tímto opatřením se dosáhne úspory 19 kWh elektrické energie na tunu cementu.

Potom byla provedena titrace průměrného vzorku popílku z uskladnění metodou GOST, přičemž byla zjištěna hodnota aktivity adsorpce oxidu vápenatého po 28 dnech, která činila 91 miligramů CaO/g popílku.

Výhody postupu podle uvedeného vynálezu lze shrnout následovně:

— postupem podle vynálezu je možno v několika minutách připravit vzorek a ve velmi krátkém časovém intervalu, obvykle v intervalu kratším, než je 30 sekund, je možno provést analýzu, přičemž zjištěný výsledek je charakteristický pouze jedinou číselnou hodnotou vyjadřující pucolanovou aktivitu materiálu, která je závislá na chemickém a mineralogickém složení a rovněž tak i na fyzikálních vlastnostech tohoto pevného materiálu, jako je například specifický povrch, podíl krystalické a amorfni fáze, velikost částic, poróznost, kapacita ke zvlhčení, atd.

U analyzovaného materiálu je možno zjistit kvalitu ihned, prakticky v okamžiku jeho vzniku, což je možno využít pro stanovení jak a v jakém podílu je možno materiál použít jako surovinu pro další technologické postupy, nebo pro určení materiálů o stejné aktivitě, které mohou být uskladněny společně, a všeobecně je možno uvést, že materiály jinak považované za odpad, jako například popílek, je možno použít jako suroviny s přesně stanovenou kvalitou.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stanovení aktivity pevných látek, zejména pucolanů, z hlediska jejich průmyslového využití, vyznačující se tím, že se pevné látky uvádějí ve styk s fluoridovými ionty v kyselém prostředí v systému o konstantním tepelném obsahu, přičemž se měří a vyhodnocuje změna tepelného obsahu v počáteční, například lineární fázi reakce, probíhající v systému.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se časová funkce změny tepelného obsahu v systému převede na změnu na-

pětí a stanoví se vzestup takto získané křivky, například v lineární fázi této křivky.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se měření a vyhodnocování změny tepelného obsahu provádí v intervalu od 5 do 30 sec.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že předem určená konstantní hodnota charakteristická pro danou pevnou látku se naprogramuje a změřené údaje o změně množství tepla se vyhodnocují za použití uvedené hodnoty.