



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

254341

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 04 B 7/36

(22) Přihlášeno 24 06 85

(21) (PV 4643-85)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 06 84
(8410186) Francie

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

(72)

Autor vynálezu

MEYNARDI GUY, DOLE (Francie)

(73)

Majitel patentu

S.A. CEMENTS DE CHAMPAGNOLE, CHAMPAGNOLE (Francie)

(54) Způsob výroby hydraulického pojiva

1

Řešení se týká způsobu výroby hydraulického pojiva, jehož podstata spočívá v tom, že se surovina obsahující hlinité fáze a uhlíčan vápenatý v homogenní směsi tepelně zpracuje při teplotě 700 až 900 °C a při parciálním tlaku oxidu uhličitého 2,7 až 100 kPa k současnému dosažení jednak pucolánové aktivace hlinitých fází dehydroxylací a jednak aktivace vápenatých sloučenin s potenciálními hydraulickými vlastnostmi, aniž by při této aktivaci došlo k tvorbě volného oxidu vápenatého, načež se takto získaný aktivní produkt smísí s aktivujícím produktem poskytujícím hydroxid vápenatý v takovém množství, že obsah aktivního produktu ve vzniklé směsi činí nejvýše 95 % hmotnosti.

2

Vynález se týká způsobu výroby hydraulického pojiva a produktů získaných prováděním tohoto způsobu.

Za účelem zjednodušení četby následujícího textu je třeba definovat některé použité pojmy:

surovinový kmen: směs vápence (uhlíkatý vápenatý) a hlíny (oxid křemičitý, oxid hlinitý a oxidy železa) v definovaných poměrech, rozemletá, vysušená a zhomogenizovaná pro účel výroby slínku umělého portlandského cementu;

slínek: to je uvedený surovinový kmen po tepelném zpracování v cementárenské peci při teplotě 1 450 °C, který v podstatě obsahuje hlinitany vápenaté a hlinitoferrity a křemičitany vápenaté; slínek je hydraulický produkt, který po jemném rozemletí a smíšení s několika procenty sádry poskytuje normalizovaný umělý portlandský cement;

sádrování: tato operace spočívá v tom, že se během mletí slínku přidá ke slínku několik procent sádry ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) za účelem regulování tuhnutí cementu;

pucolán: hlinitý produkt, který podstoupil dehydroxylaci tepelným zpracováním, což mu uděluje schopnost vázati se s vápnem při tuhnutí umělého portlandského cementu.

Je třeba si připomenout, že ještě před rokem 1960 se příprava surovinového kmene a tedy míšení jeho složek prováděla ve vodné pastě (obsahující 30 až 35 % vody). Tato voda se po získání homogenního surovinového kmene musela před vypalováním tohoto kmene odpařit, v důsledku čehož činila spotřeba energie nezbytné pro výrobu slínku asi $6,27 \cdot 10^6$ kJ na jednu tunu vyrobeného slínku.

Vzhledem k této vysoké energetické náročnosti byla výroba slínku zlepšována, přičemž od roku 1960, kdy již byla k dispozici technologie získání homogenních směsí mísením suchých prášků, byla prováděna i výroba slínku touto technologií, což výrazně zlepšilo energetickou bilanci výroby slínku. Rovněž zlepšení podmínek tepelné výměny v cementárenských pecích umožnilo ještě dále snížit spotřebu energie na asi $3,35 \cdot 10^6$ kJ na výrobu 1 tuny popílku.

Tato spotřeba však již dosud tvoří minimální dosaženou spotřebu energie při výrobě slínku, kterou již nebylo možné ještě dále snížit.

Lze tedy tvrdit, že výroba cementu představuje provoz s velmi výraznou spotřebou energie. Tak například ve Francii zaujímá cementárenský průmysl druhé místo ve spotřebě energie.

Je tedy pochopitelné, že zde existuje neustálá snaha dosáhnout energetických úspor za účelem snížení výrobní ceny cementu.

K tomu je třeba dodat, že vzhledem k tomu, že je při výrobě cementu používáno nyní suché cesty, představuje cementárenský průmysl nezanedbatelný ekologický faktor s ohledem na vysoké teploty, při kterých jsou cementárenské pece provozovány. Proto je třeba tyto provozy vybavovat nákladnými čistícími zařízeními, nezbytnými pro ochranu okolního životního prostředí, což ještě dále zvyšuje výrobní cenu dosud vyráběných hydraulických pojiv.

Zlepšení, která jsou předmětem tohoto vynálezu, směřují k odstranění výše uvedených nedostatků a umožňují novou výrobu hydraulických pojiv při nižší teplotě než tomu bylo dosud, což snižuje z části množství škodlivých exhalací opouštějících cementárenské pece a výrazně snižuje spotřebu energie; při této nové technologii se pracuje při teplotě pouze asi 900 °C.

Kromě toho umožňuje způsob podle vynálezu získat hydraulické pojivo lepší kvality, než jakou mají dosud vyráběná hydraulická pojiva.

Předmětem vynálezu je způsob výroby hydraulického pojiva, jehož podstata spočívá v tom, že se surovina obsahující hlinité fáze a uhlíkatý vápenatý v homogenní směsi tepelně zpracuje při teplotě 700 až 900 °C a při parciálním tlaku oxidu uhličitého 2,7 až 100 kPa k současnému dosažení jednak pucolánové aktivace hlinitých fází dehydroxylací a jednak aktivace vápenatých sloučenin s potenciálními hydraulickými vlastnostmi, aniž by při této aktivaci došlo k tvorbě volného oxidu vápenatého, načež se takto získaný aktivní produkt smísí s aktivujícím produktem poskytujícím hydroxid vápenatý, a to v takovém množství, že obsah aktivního produktu ve vzniklé směsi činí nejvýše 95 % hmotnosti.

S výhodou se jako aktivujícího produktu použije klasického slínku.

Při chemické produkci hydraulických pojiv, tvořených například cementem, se provádí úplný tepelný rozklad uhlíkatu vápenatého, přítomného v surovinovém kmenu, aby vzniklý oxid vápenatý mohl reagovat při zvýšené teplotě (1 200 až 1 450 °C) s oxidy železa, oxidem hlinitým a oxidem křemičitým za vzniku hydraulických fází slínku.

V souladu s vynálezem se naopak zabrání úplné dekarbonaci uhlíkatu vápenatého omezujíc tuto dekarbonaci pouze na tvorbu aktivních vápenatých sloučenin.

Je známo, že tepelný rozklad uhlíkatu vápenatého je rovnovážnou reakcí, jejíž teplota závisí na parciálním tlaku oxidu uhličitého v reakčním prostoru. Pro tlak jedné atmosféry tato teplota činí asi 920 °C. Při způsobu podle vynálezu je tedy možné zahřívát uhlíkatý vápenatý na teplotu 700 až 900 °C aniž by došlo k jeho rozkladu díky udržování parciálního tlaku oxidu uhličitého.

Jestliže se v tomto případě nachází uhlíčan vápenatý v přítomnosti oxidu železa, oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, které jsou dostatečně reaktivní (jako například oxidy pocházející z tepelné aktivace hlinité fáze), při teplotě, při které může dojít k termodynamické tvorbě jednoduchých nebo komplexních vápenatých sloučenin, potom se rozkládá pouze ten uhlíčan vápenatý, který reaguje za tvorby uvedených vápenatých sloučenin.

Přítom uvedené teplotní rozmezí (700 až 900 °C) odpovídá teplotám, při kterých dochází k více nebo méně úplné dehydroxylaci velkého počtu hydrátů a hlinitých fází za vzniku velmi reaktivních oxidů. Jak je známo, je tato regulovaná dehydroxylace základem výroby umělých pucolánů. Z toho vyplývá, že při způsobu podle vynálezu se současně provádí aktivační reakce hydratovaných fází a reakce tvorby vápenatých sloučenin, vycházejí přitom z výchozí suroviny, která je vhodně zpracována při teplotě související s parciálním tlakem oxidu uhlíčitého, bránícím rozkladu uhlíčitanu vápenatého.

Sloučeniny vzniklé za popsaných podmínek (oxidy v aktivním stavu a vápenaté sloučeniny) jsou charakterizovány velmi špatně organizovanou strukturou, které ostatně vděčí za svojí reaktivitu. Jinak vzhledem k tomu, že vápenaté sloučeniny nejsou během své tvorby nikdy v přítomnosti přebytku oxidu vápenatého, mají tyto sloučeniny nejčastěji minimální stupeň nasycení vápnem. To má za následek, že uvažovaný aktivní produkt může zcela uplatnit své hydraulické vlastnosti pouze v přítomnosti donoru hydroxidu vápenatého, jakým je například slínka nebo libovolný jiný aktivační produkt, který je schopný vykázat srovnatelný fyzikálně chemický účinek (množství asi 5 % takového produktu již umožňuje značný účinek). Stejně tak optimální sádrování pro každou směs zajistí nejlepší výsledky.

Skutečnost, že se pracuje při relativně nízké teplotě a že se zabrání rozkladu uhlí-

čitanu vápenatého, který nereaguje, umožňuje dosáhnout velmi výhodné tepelné bilance, neboť rozklad uhlíčitanu vápenatého teplem představuje největší podíl spotřebované tepelné energie. Stejně tak je silně potlačeno znečišťování životního prostředí exhalacemi opouštějícími cementárenské pece. Výroba jedné tuny uvedeného aktivního produktu při způsobu podle vynálezu vyžaduje nyní asi $1,675 \cdot 10^6$ kJ.

Výše uvedené tepelné zpracování se s výhodou provádí v plamenné peci s palivem a s regulací zajišťující maximální možný obsah oxidu uhlíčitého.

Rovněž je možné použít pece s fluidním ložem provozované ve vhodné atmosféře.

Chemickou kontrolu tepelného zpracování je možné snadno provádět stanovením ztráty zíháním stanovením obsahu oxidu uhlíčitého, stanovením obsahu volného vápna a stanovením obsahu nerozpustného zbytku, prováděným konvenčními normalizovanými metodami.

Volba výchozí suroviny je určena následující skutečností: výchozí produkt musí mít pokud možno nejintimnější styk mezi hydratovanými fázemi a uhlíčitanem vápenatým. Tento produkt může mít přírodní původ (hlíny s větším nebo menším obsahem vápence, slíny, některé břidlice...) nebo mohou být umělého původu (směs jemně rozdružených materiálů, koprecipitační zbytky nebo zbytky ze zpracování odpadních vod).

Za účelem lepšího průběhu požadovaných reakcí mohou být případně přidány chemická mineralizační činidla.

Jelikož se uvedené reakce provádí v pevném stavu, je se třeba vyvarovat vzájemného zředění základních složek, tj. zředění jedné složky složkou druhou (hydratované fáze a karbonátové fáze).

Jakožto příklad lze uvést hydraulické pojivo obsahující 80 % produktu získaného způsobem podle vynálezu a 20 % klasického slínku s optimálním sádrováním, které v malte Iso poskytlo následující hodnoty pevnosti:

	Pevnost v tahu — tlaku	Pevnost v tlaku
2 dny	2,55 MPa	11 MPa
7 dnů	5,60 MPa	31 MPa
28 dnů	7,80 MPa	48 MPa
3 měsíce	8,40 MPa	53,60 MPa
6 měsíců	8,70 MPa	55,60 MPa

Bylo tedy vyrobeno hydraulické pojivo velmi dobré kvality, při jehož výrobě se dosahuje podstatné úspory energie a výraz-

ného omezení znečišťování životního prostředí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby hydraulického pojiva, vyznačený tím, že se surovina obsahující hlinité fáze a uhličitán vápenatý v homogenní směsi tepelně zpracuje při teplotě 700 až 900 °C a při parciálním tlaku oxidu uhličitého 2,7 až 100 kPa k současnému dosažení jednak pucolánové aktivace hlinitých fází dehydroxylací a jednak aktivace vápenatých sloučenin s potenciálními hydraulickými vlastnostmi, aniž by při této ak-

tivaci došlo k tvorbě volného oxidu vápenatého, načež se takto získaný aktivní produkt smísí s aktivujícím produktem poskytujícím hydroxid vápenatý, a to v takovém množství, že obsah aktivního produktu ve vzniklé směsi činí nejvýše 95 % hmotnosti.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako aktivujícího produktu použije klasického slínku.