



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 519

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 08 82
(21) PV 5807-82

(51) Int. Cl.³

B 02 C 19/00

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

MACHÁČEK ZDENĚK doc. dr. ing. CSc.,
KUNZ MILAN ing.,
SVĚŘÁK TOMÁŠ ing. CSc., BRNO

(54)

Způsob mletí přírodních karbonátů

Vynález se týká mletí přírodních karbonátů používaných jako plniva plastů, pigmenty a nastavovadla.

Jako všechny přírodní suroviny jsou i karbonáty - vápence a dolomity - vždy více anebo méně znečištěny, hlavně ionty železa, hořčíku, manganu, zinku a podobně, které jsou přítomny jak izominerálně, tak anizominerálně, v hliníkem a křemíkem bohatých doprovodných minerálech a horninách.

A tak vše, co například u uhličitánu vápenatého neodpovídá individuu o vzorci CaCO_3 jsou nečistoty, které jsou centry iniciace nebo katalýzy nežádoucích reakcí, které za zvýšených teplot a mechanického namáhání, jimž jsou vystaveny kompozitní soustavy při syntéze anebo zpracování, probíhají jak v jednotlivých částicích karbonátového materiálu, tak na jejich povrchu, například interakcí s organickou matricí, a dříve nebo později vedou ke ztrátě užitných vlastností finálního výrobku. Jiná místa, která rovněž mohou tyto reakce vyvolat anebo ovlivnit jsou přirozené poruchy krystalových mřížek všech přítomných krystalických útvarů, stejně tak jako poruchy krystalových ploch, hran a rohů vzniklé drcením a mletím původní, těžbou získané přírodní suroviny.

Zcela obecným projevem reaktivity karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel, jmenovitě karbonátů dvojjazných kationtů, je jejich tepelná nestabilita projevující se prokazatelnou tvorbou těkavých plynných složek, zvláště kysličníku uhličitého, již v oblastech teplot 150°C a výše, jak je to popsáno v autorském osvědčení č. 226279

Primární příčina tepelné nestability karbonátů je dána povahou a četnostním zastoupením mřížkových kationtů, to je jejich velikostí, nábojem, elektronovou konfigurací a z toho vyplývajících vlivů na sousedící uhličitánové anionty. Tak například

u karbonátů dvojvazných kationtů, ať přírodních nebo syntetických, klesá tepelná stabilita podle povahy kationtu v tomto pořadí: $\text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{MnCO}_3$. K tomu přistupují shora uvedené vlivy i anizominerálních nečistot a defektů krystalových mřížek, ploch, hran a rohů, jejichž sumárním projevem je tvorba těkavých plynných produktů, které jak fyzikálně, vznikem mikrobublin, tak chemicky, tvorbou reaktivních částic, nepříznivě ovlivňují užité vlastnosti konečných výrobků.

V AO č. 226279 je popsán způsob odstranění této nestability práškových karbonátů vyhřátím práškového plniva, pigmentu nebo nastavovadla na teplotu 250 až 500 °C za podmínek a dle postupu popsaného ve shora citovaném vynálezu. Tím dojde k vybuzení a průběhu všech reakcí iniciovaných a katalyzovaných shora popsanými centry, za uvolnění plynných a těkavých produktů nevodného, v případech uvolňování konstituční vody i vodného charakteru, v takovém rozsahu, že jakákoliv následně opakovaná, energeticky rovnocenná tepelná expozice již k dříve pozorovanému rozsahu uvolňování plynných a těkavých složek nevede a jejich celkové množství, které se při takové expozici uvolní představuje pouze tenzi kalcitového kysličníku uhličitého odpovídající použité teplotě. Tyto tenze činí například při teplotě 400 °C $3,2 \cdot 10^{-1}$ Pa a při teplotě 450 °C 2,4 Pa.

Nevýhodou tohoto postupu je to, že zahřívání práškového plniva je samostatná výrobní operace, která prodlužuje a zdražuje výrobu. Tepelnou úpravou materiálu a jeho mletí lze spojit v jedinou operaci.

Předmětem vynálezu je způsob mletí přírodních karbonátů na prášková plniva, pigmenty a nastavovadla s velikostí částic menší než 100 μm, při kterém se mletí přírodních karbonátů provádí v inertní atmosféře při teplotě 250 až 450 °C. Na obr. 1 až 3 jsou znázorněny okamžité rychlosti uvolňování těkavých produktů z práškových karbonátů, indikované jejich vodivostí v μS v závislosti na teplotě ohřevu. Čísla u křivek odpovídají výsledkům příkladů 1 až 9.

Při postupu dle tohoto vynálezu se veškeré anomálie a defekty, které během mletí vznikají, to je projevy a defekty lomných a štěpných ploch, hran a rohů, spolu s anomáliemi izominerální i anizominerální povahy, včetně poruch krystalových mřížek, ihned tepelně vybudí a eliminují tak, že jakákoliv a kdykoliv následně opakovaná, energeticky rovnocenná expozice, vyvolaná

po takto provedeném způsobu mletí za současného ohřevu, již k dříve pozorovanému rozsahu uvolňování plynných a těkavých složek nevede a jejich celkové množství, které se při takové expozici uvolní představuje pouze tenzi kalciového CO_2 odpovídající použité teplotě.

Proces mletí karbonátové suroviny za současného ohřevu je výhodné vést tak, aby vstupující surovina měla tvar drtě o velikosti částic 0,5 až 50 mm, nejlépe 2 až 10 mm a obsah vlhkosti byl předsušením snížen, nejlépe pod jedno hmotnostní %. Použité mlecí zařízení musí mít možnost ohřevu v rozsahu 250 až 450 °C, ať již předehřátím pracovního plynu v případě použití pneumatických mlýnů nebo vnějším ohřevem mlýnového tělesa. V případě vibračních mlýnů lze s výhodou využít frikčního tepla. Mletí za současného ohřevu musí být vedeno tak, aby karbonátový materiál získal v ekonomicky únosné době požadovanou distribuci částic, což obvykle bývá oblast pod 100 μm s tím, že ohřev musí být veden tak, aby ke každé částici mletého materiálu byl zajištěn transport tepelné energie v takovém množství, které zaručuje rychlé ustavení tepelné rovnováhy na požadované stupni teploty. Mletý materiál je třeba chránit před nežádoucí interakcí se spaliny nebo jinými produkty zdroje tepla a před kontaminací nečistotami, jejichž zdrojem je použité zařízení.

Inertní atmosférou se rozumí atmosféra obsahující pouze stopové množství kysličníku uhličitého, vodních par, kysličníků síry a čpavku.

Společný proces mletí a ohřevu musí být veden tak, aby veškeré teplem uvolněné plynné a těkavé produkty desorbovaly z povrchu částic co nejrychleji. Proces je možno vést za sníženého, normálního anebo zvýšeného tlaku, od řádově jednotek Pa do $1 \cdot 10^5$ Pa, nejlépe v prostředí inertních plynů tvořících pecní atmosféru a umožňujících odvod reakčních zplodin, například ^V/dusíku, argonu, heliu případně vodíku, vzduchu i kyslíku, čištěných tak, aby nedošlo k znečištění zpracovávaného materiálu nečistotami těchto plynů. Kysličník uhličitý nepříznivě ovlivňuje ustavení rozkladné rovnováhy a znemožňuje kontrolu průběhu procesu eliminace s pomocí tepelné analýzy s vodivostní indikací. A poněvadž po procesu společného mletí a ohřevu následuje vždy třídění, skladování a expedice, je nutné za horka mletý a tím tepelně stabilizovaný materiál chránit před stykem se vzdušnou vlhkostí a ostatními složkami

vzdušné atmosféry, zvláště před kysličníkem uhličitým, kysličníky síry, čpavkem a podobně, použitím vhodných, nejlépe plastových obalů.

Práškové karbonáty mleté dle tohoto vynálezu lze hydrofobizovat známými způsoby, například vyššími mastnými kyselinami, aby se zlepšila adheze mezi plnivem a plastem.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady. Uváděné díly nebo procenta jsou hmotnostní a čísla příkladů odpovídají číslům křivek na obrázcích 1, 2 a 3, ppm znamená hmotnostní díly $1:10^6$.

Příklad 1

Vápenec z lokality Bohdaneč obsahující 22 % nerozpustného podílu (15 % HCl), v rozpustné fázi 935 ppm železa, 340 ppm manganu, mletý a tříděný na distribuci velikosti částic charakterizovanou střední velikostí při 50 % v hodnotě $10\ \mu\text{m}$ v *autorském* (Coulter Counter), byl tepelně analyzován postupem popsaným *osvědčení č. 220 070*, za těchto podmínek: navážka 100 mg, rychlost ohřevu $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, rychlost deionizované vody 1 ml/min, rychlost argonu 20 ml/min, citlivost konduktometru $1,5\ \mu\text{S}$. Vodivostní křivka, která charakterizuje okamžitou rychlost uvolňování těkavých produktů indikovanou jejich vodivostí ve vodě, je v závislosti na teplotě vyznačena na obrázku 1 pod číslem 1.

Příklad 2

5 g vápence z příkladu 1 bylo vyhřáto v porcelánovém kelímku v laboratorní elektrické pídce na teplotu $275 \pm 10\ ^\circ\text{C}$ a dvacet minut vyhříváno při této této teplotě pod proudem vzduchu, zbaveného kysličníku uhličitého průchodem přes pevný KOH a zaváděného do pícky rychlostí 5 ml/min. Po vychladnutí vzorku v pídce, bez přerušení proudu vzduchu, byl takto upravený vápenec tepelně analyzován, stejným způsobem a za stejných podmínek jako v příkladu 1. Příslušná vodivostní křivka je na obrázku 1 označena číslem 2.

Příklad 3

Vápencová surovina z příkladu 1 byla ve tvaru drtě o střední velikosti zrn 2-4 mm vysušena z původního obsahu vlhkosti 7,3 % na 0,1% a v tomto stavu dávkována do laboratorního pneu-

matického mlýnku systém NETZSCH, typ MAJAC, upraveného pro práci za zvýšených teplot, s ohřevem vstupujícího vzduchu, který byl v tomto případě temperován na 260 ± 20 °C.

Po cca 30 minutovém mletí byla z odebraného a za laboratorních podmínek ochlazeného vzorku vytříděna frakce s prakticky stejnou charakteristikou jako v příkladu 1. Tepelná analýza provedená za stejných podmínek jako v příkladu 1 poskytla křivku, která je na obrázku 1 označena číslem 3.

Příklad 4

Vápenec z lokality Na Pomezí obsahující 6,2 % nerozpustného podílu (15 % HCl), 0,74 % celkového železa (jako Fe_2O_3), 49,2 % CaO a 2,91 % MgO, mletý a vytříděný sítím 0,05 mm jako podsítná část, byl analyzován stejnou metodou jako v příkladu 1, avšak za těchto podmínek: navážka 85 mg, rychlost ohřevu 40 °C/min, vedená do 400 °C s následující 15 minutovou výdrží při této teplotě, rychlost deionizované vody 1,5 ml/min, nosný plyn dusík 25 ml/min, čištěný průchodem přes nátronový asbest, citlivost konduktometru 1,5 μS . Vodivostní křivka, která byla za těchto podmínek naměřena, je ve stejných souřadnicích jako na obrázku 1 zakreslena na obrázku 2 pod číslem 4.

Příklad 5

Vápenec z příkladu 4 byl tepelně namáhán stejným způsobem jako vzorek v příkladu 2, pouze teplota byla zvýšena na 300 ± 10 °C a místo vzduchu byl použit dusík, v jehož atmosféře byl vzorek rovněž ochlazen. Po vytřídění jako v příkladu 4 byl vzorek tepelně analyzován, stejně, jako vzorek v příkladu 4 a nalezená vodivostní křivka je označena na obrázku 2 číslem 5.

Příklad 6

Vápencová surovina z příkladu 4, podrcená a předsušená jako v příkladu 3 byla při teplotě $180 \text{ až } 210$ °C kontinuálně pod inertní atmosférou dávkována do tepelně izolovaného laboratorního vibračního mlýnku, jehož pracovní režim byl veden tak, aby teplota mletého materiálu vyvolaná frikčním teplem ležela v rozmezí $280 \text{ až } 310$ °C za konstantně udržovaného podtlaku 130 ± 20 Pa. Použité zařízení: objem mlýnku 20 l, hmotnost dávkované suroviny 11,5 kg/hod, hmotnost a tvar mlecí náplně - 60 kg směsi ocelových válečků $\varnothing 25 \times 25$ a $\varnothing 12 \times 12$ v poměru

1:1. Po ustavení tepelné rovnováhy byl odebrán vzorek a z odebraného a za laboratorních podmínek ochlazeného vzorku vytříděna frakce jako v příkladu 4 a podle tam uvedených podmínek tepelně analyzována. Odpovídající vodivostní křivka je na obrázku 2 označena číslem 6.

Příklad 7

Dolomitický vápenec obsahující 3,2 % MgO, 0,15 % celkového železa a 4,11 % nerozpustných podílů (15 % HCl), mletý a vytříděný sítem 0,05 mm jako podsítná část byl tepelně analyzován stejným způsobem a za stejných podmínek jako v příkladu 1. Nalezená vodivostní křivka je na obrázku 3 pod číslem 7.

Příklad 8

10 g materiálu z příkladu 7 bylo vyhřáto stejným způsobem jako vzorek v příkladu 5. Tepelná analýza provedená stejně jako v příkladu 7 poskytla křivku, která je na obrázku 3 označena číslem 8.

Příklad 9

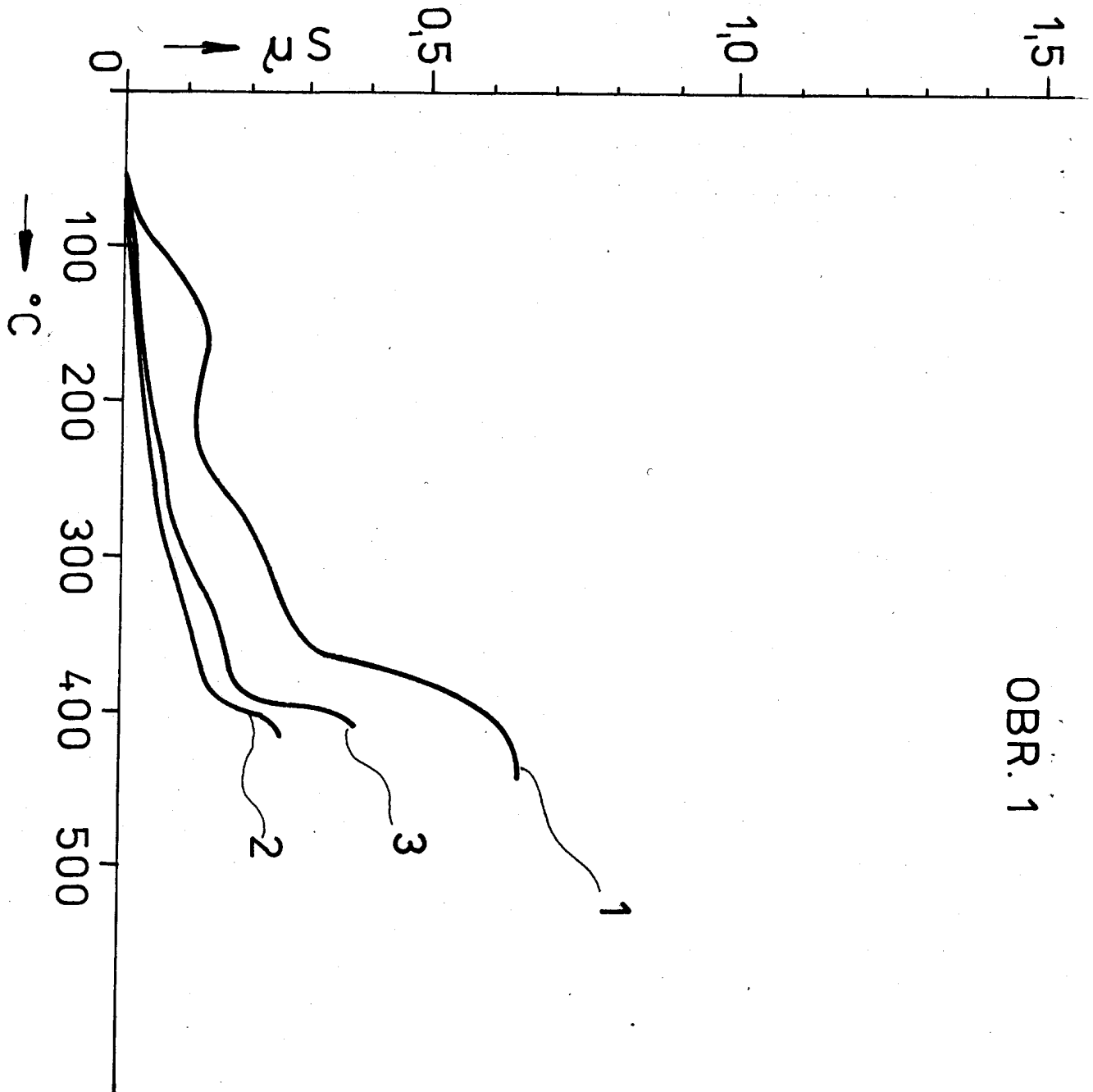
Hrubozrnná drť dolomitického vápence z příkladu 7 o střední velikosti částic 3 až 5 mm byla předsušena při 110 °C tak, že původní obsah vlhkosti 6,3 % se sušením upravil na 0,17 %. Takto připravený materiál byl mlet v laboratorním rotačním kulovém porcelánovém mlýnku, upraveném pro přímý ohřev plynovým hořákem, za těchto podmínek: objem mlýnku 2 000 ml, celková hmotnost korundových mlecích koulí 702 g, 350 koulí o průměru 10 mm a 352 g koulí o průměru 5 mm, 150 g předsušené drtě, přímý ohřev vnější stěny mlýnku plynovým hořákem, regulovaným údajem infračerveného pyrometru, teplota ohřevu 380 ± 15 °C, otáčky mlýna 1,5 sek. Mletí probíhalo za přítomnosti vzduchu, odvod reakčních zplodin zajišťovala odvzdušňovací trubička navazující na fritový uzávěr čela mlýnku. Po 45 minutovém mletí byl odebraný vzorek ochlazen v exsikátoru a po vytřídění sítem 0,05 mm byla jeho podsítná část analyzována stejným způsobem jako v příkladu 7. Nalezená vodivostní křivka je na obrázku 3 označena číslem 9.

P Ř E D M Ě T V Ý N Á L E Z U

227 519

Způsob mletí přírodních karbonátů na prášková plniva, pigmenty a nastavovadla s velikostí částic menší než $100\text{ }\mu\text{m}$, vyznačený tím, že se mletí přírodních karbonátů provádí v inertní atmosféře při teplotě 250 až 450 °C.

OBR. 1



OBR. 2

