

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 806

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 33/04 (2006.01)
C04B 14/10 (2006.01)
C04B 14/04 (2006.01)
B01J 2/02 (2006.01)
B28C 1/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2006-761**
(22) Přihlášeno: **01.12.2006**
(40) Zveřejněno: **07.02.2007**
(Věstník č. 6/2007)
(47) Uděleno: **24.09.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **05.11.2014**
(Věstník č. 45/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0348241 A; DE 4117916 A; DE 4011254 A; JP H1141865 A; CZ 297479 B6.

(73) Majitel patentu:

Sedlecký kaolin a. s., Božičany, CZ

(72) Původce:

Ing. František Ptíčen, Karlovy Vary, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Pavel Reichel, Lopatecká 14, 147 00 Praha 4

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby průmyslového silikátového
granulátu, zejména kaolinového, jílového,
bentonitového a páleného**

(57) Anotace:

Způsob výroby průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného, při kterém se silikát po vytřídění na požadovanou zrnitost zahustí na suspenzi o hmotnosti nejméně 1350 kg/m³, načež se kapky této husté suspenze bez přídavku lepidel rozstříkují a v protiproudu vzduchu se suší.

CZ 304806 B6

Způsob výroby průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného

5 Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob výroby průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného, a to bez využití lepidel.

10

Dosavadní stav techniky

Keramický granulát jako směs kaolinu, jílu, živců a lepidel je známý z výroby užitkového porcelánu izostatickým lisováním, z výroby obkladových materiálů a podobně. Získává se po jemném
 15 mletí směsi surovin v bubnovém nebo perličkovém mlýnu a po přidavku lepidel, například na bázi polyvinylalkoholu, řízeným sušením v rozprachové sušárně. Kapičky husté suspenze jsou rozstříkovány a protiproudým sušením se ovlivňuje jednak granulometrické složení granulátu (střední zrno v zrnitostní frakci obvykle kolem 300 μm) a jeho konečná vlhkost, která je maximálně asi 2 až 3 %. Při výrobě porcelánových talířů, dlažby, obkladaček, výlisků pro izolátory
 20 a podobně se kuličkovitý keramický granulát s lepidly převáží do výroby ke zpracování na izostatických lisech. Silikátové produkty bez lepidel, zahrnující například kaolin, jíl, bentonit, pálený kaolin a podobně, se sušením ze suspenze v rozprachové sušárně nevyrábějí a není ani známo použití kaolinu jako granulátu v kuličkové formě. Kaolin v klasické formě (nudličky, hrudky, práškový kaolin) obsahuje větší nebo menší množství prachu. Manipulace s kaolinem zvyšuje
 25 prašnost, která zhoršuje pracovní prostředí i hygienické podmínky, i když přímo neohrožuje zdraví. Kaolin se dosud vyrábí úpravou plavením. Těžený surový kaolin se nejprve drtí a rozplavuje ve vodném prostředí, po oddělení hrubých písčitých a jiných podílů (např. křemenný písek, živec, slída, uhlí, siderit, těžké železité a titaničité materiály, dřevo apod.) se suspenze třídí na sítích a pomocí hydrocyklónů. Zde dochází k oddělení jemnějších prachovitých podílů, včetně ztrát
 30 kaolinu. Potom se vytříděná suspenze (frakce cca pod 20 μm) čistí vysoko intenzivní magnetickou separací za účelem snížení obsahu železitých titaničitých nečistot, které snižují bělost kaolinu po výpalu. Po zahuštění kaolinové suspenze pomocí flokulačních činidel se takto upravený kaolin odvodňuje (lisuje) v kalolisu, dále se nudličkuje a vysušuje v třípasové sušárně na požadovanou vlhkost (nejčastěji cca 10 %), dodává se po zabalení odběrateli nebo se dále suší například
 35 pod 1 % a jemně mele na moučku (mletý kaolin).

Cílem předloženého vynálezu je bezprašný způsob výroby kuličkového silikátového granulátu, který by splňoval zvýšené požadavky na čistotu a hygienu při výrobě a současně bezproblémovou manipulaci s produktem, při které se nemění jeho vlastnosti.

40

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká způsobu výroby průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného, a to bez využití lepidel. Podstata vynálezu spočívá
 45 v tom, že surový silikát se po vytřídění na požadovanou zrnitost zahustí na suspenzi o hmotnosti nejméně 1350 kg/m^3 , načež se kapky této husté suspenze bez přidavku lepidel rozstříkují a v protiproudu vzduchu se suší. Suspenze může mít s výhodou hmotnost větší než 1600 kg/m^3 . Produktem jsou kuličkové útvary o velikosti v rozmezí přibližně od 0,03 až 30 mm.

50

Tímto postupem úpravy průmyslového silikátového, zejména kaolinového granulátu v rozprachové sušárně bez aplikace lepidel se dosavadní technologický postup výroby plaveného kaolinu zjednoduší, neboť není třeba operace odvodnění v kalolise, nudličkování, sušení a případně mletí. Navíc lze uplatnit prvky automatizace a je možné ušetřit i pracovní sílu. Získaná kaolinová frakce
 55 je lépe rozplavitelná u odběratele, snižuje se podíl prachovitých částic, zlepšuje se homogenita

a stabilita vyráběných kaolinů. Je možné uplatnit řízené a kontrolované míchání vhodných typů vyplavených surovin a účinných chemikálií a látek, např. hlinitých sloučenin, jemných odprašků pálených kaolinů, organických látek, humitanů a podobně, s cílem zlepšení kvalitativních vlastností výsledného produktu. Na rozdíl od keramického granulátu s lepidly (směs mletých surovin) je možné průmyslový silikátový granulát (kaolin, jíl, bentonit, pálený kaolin a další) vyrábět zpravidla v hrubších zrnitostních frakcích (nejčastěji od asi 300 μm do 1 mm, 2 mm, 3 až 6 mm) s vyššími výkony odvodňovacího zařízení (rozprachové sušárny) a také s vyšší konečnou vlhkostí (až do přibližně 10 %). Keramický granulát by při takové vlhkosti již neměl potřebné kvalitativní vlastnosti pro izostatické lisování, například by se lepil k nástroji.

Průmyslový kaolinový granulát v kuličkové formě o různé zrnitosti, například frakce 3 až 6 mm, 1 až 3 mm, 1 až 2 mm, pod 500 μm , pod 300 μm , pod 63 μm , se bude získávat po vytrídění surového kaolinu, popř. jílu, bentonitu, páleného kaolinu apod. klasickou cestou po jeho zahuštění na hmotnost minimálně 1350 kg/m^3 , to je obvykle bez využití jemného mokrého mletí, po vysušení v rozprachové sušárně. Uvedený systém přípravy kaolinového granulátu umožní efektivní míchání kaolinových a jílových suspenzí s cílem stabilizace chemicko-technologických vlastností a zvýšení homogenizace plaveného kaolinu, s uplatněním automatizačních prvků. Aktivní přímíchání účinných chemikálií a látek (např. výše uvedených hlinitých sloučenin, jemných odprašků pálených kaolinů, organických látek, humitanů) umožní zvýšení užitečných vlastností plavených a tříděných kaolinů, jílu a směsí (např. vysoký obsah mullitu, vysoká žáruvzdornost, vysoká chemická a tepelná odolnost, zlepšení licích a reologických vlastností).

Příklady provedení vynálezu

25

Příklad 1

Kaolinový produkt frakce přibližně 0,5, resp. 1 až 2 mm, případně až asi 5 mm je částečnou náhradou nudličkovaného kaolinu (granulí) v provozech odběratelů, kde se ocení snížení prašnosti, rychlejší rozplavení, lepší zpracování v suchém i mokrému stavu. Kontrolovaným řízením mineralogických, zrnitostních a chemicko-technologických vlastností, zvláště po aplikaci plavených jílu, vznikne kaolinový granulát typu „bal clay“. Oproti v současné době známému granulovanému (nudličkovanému) kaolinu o průměru nudle asi 8 až 12 mm lze očekávat přímé využití u odběratele (v licích směsích např. porcelánu, sanity a podobně) nebo po výpalu v nosiči (viz patent CZ 297 479) lze získat jemný a čistý produkt bez železitých oterových nečistot, které lze očekávat při tradičním způsobu drcení, mletí a třídění vypálené cihly.

Příklad 2

Kaolinový produkt frakce menší než 6 mm, menší než 3 mm, resp. 0,5 až 0,1 mm bude sloužit, po provedené chemické aktivaci kaolinu K_2CO_3 (potaš) nebo aplikaci suroviny se zvýšeným obsahem K_2O (cca 1 až 5 %), jako aktivní zrnitostní frakce pro výpal šamotového ostríva s minimálním obsahem cristobalitu (typ KPS 42A, resp. B CF 3, popř. 6). Výhodou oproti klasickému výpalu vysoce hlinitého šamotového ostríva (v cihle, tvarovce atd.) je snížení výrobních nákladů na přípravu kaolinu a jeho směsí pro výpal a čistota vypáleného produktu (tak zvané neželezné mletí) v nosiči (viz patent CZ 297 479). Protože při drcení, mletí a třídění jde o velmi tvrdé materiály (stupeň tvrdosti cca 8 až 9), lze tak zejména ochránit výrobní zařízení proti velkému otěru a opotřebení. Rovněž lze očekávat větší reaktivitu takto připravených jemných částic (například zrnitostních frakcí 0 až 0,5 mm, 1 až 3 mm, 3 až 6 mm apod.) při výpalu a tím i snížení energetických nákladů na výpal. Minimální obsah cristobalitu v páleném produktu po výpalu v teplotním úseku přibližně 1300 až 1500 $^{\circ}\text{C}$ rozšiřuje možnosti jeho využití na odběratelském trhu, například v sanitě a jiných silikátových výrobcích jako náhrada tak zvaných lupků apod.

55

Příklad 3

Produkt na bázi bentonitického jílu, resp. bentonitu zrnitostní frakce cca 0,5 až 2 mm, nebo až cca 5 mm bude po aktivaci Na^+ a po vysušení v rozprachové sušárně sloužit jako výrobek s vysokou sorpční schopností (stelivo pro kočky a drobná zvířata). Směs s kaolinem bude vykazovat výrazné plastické vlastnosti a vysokou pevnost po vysušení. Klasická výroba steliva pro kočky a drobná zvířata se provádí po aktivaci těžené bentonitické suroviny uhličitánem sodným, jejím vysušením v sušárně (vlhkost max. cca 10 %) a následným mletím v kladivovém mlýně a tříděním na sítích až po balení a expedici. Přitom vzniká jako vedlejší (odpadní) prachovitý produkt o zrnitosti cca 0 až 0,7 mm, resp. 0 až 1 mm v množství přibližně 10 až 60 % hmotn. podle granulometrie hlavní vyráběné frakce. Výhodou nového řešení, při zvládnutí dosažení vysoké koncentrace sušiny v suspenzi, je jednodušší a efektivní výroba steliva s minimálním obsahem prachovitých částic. Odstranění balastních látek s nižší sorpční schopností (jsou to např. křemen, živec, siderit, uhlí, minerály železa, titanu, síry atd.) umožní výrazné nabohacení hlavním účinným minerálem, to je montmorillonitem a tím i výrazné zlepšení kvalitativních vlastností sorbentu (zvýšení nasákavosti, zvýšení pevnosti hrudek, snížení abrazivity částic atd.). Snížení minerálů ovlivňujících barevnou stálost steliva po vysušení umožní zlepšit barvu a vizuální stabilitu vyráběného produktu.

Příklad 4

Kaolinový produkt zrnitostní frakce cca 300 μm bude sloužit jako mezioperační, vstupní kaolinový granulát k přípravě plnidel pro plastový, gumárenský, papírenský průmysl po zpracování super jemným suchým mletím a vzduchovým tříděním (zrnitostní frakce např. pod 10, 5, resp. 2 μm). Klasické jemné mletí vysušených nudlíček kaolinu znamená stupňovité, postupné snižování velikosti mletých částic a tím i vyšší výrobní náklady, vyšší nároky na dodržení hygienických parametrů (například prašnost).

Nový postup řešení umožní snížit energetické nároky na mletí a zvýšení výkonu suchého jemného mletí, snížení prašnosti. Pokud bude mít průmyslový kaolinový (silikátový) granulát zrnitost cca 45 až 63 μm , lze očekávat jeho využití jako kaolin mletý (například pro výrobu minerálních plnidel). Po super jemném mletí v bubnovém mlýně a vhodném třídění je možné průmyslový silikátový granulát upravit pro zrnitost pod 1 μm a vzniklé jemné produkty využít v nanotechnologiích.

Příklad 5

Silikátový produkt zrnitostní frakce pod cca 100 až 500 μm umožní po aplikaci především hlinitých solí využití jemné směsi pro přípravu především kuličkového granulátu s velmi vysokým obsahem Al_2O_3 (cca 45 až 100 % hmotn.) pro zvýšení pevnosti po výpalu keramických produktů (izolátory, jemná keramika a porcelán, technická keramika) a pro přípravu práškového oxidu hlinitého a zároveň bude sloužit jako výchozí složka pro výpal kaolinu v práškové formě.

V současnosti se šamotové ostrivo typu malochitu KPS 42 A, resp. B CF 3, případně až KPS 49 A, resp. B CF 6 vyrábí klasicky po výpalu cihly, tvárnice a jeho následném suchém drcení, mletí, třídění s vysokým podílem otěrového železa hlavně v nejjemnějších frakcích 0 až 0,5 mm, resp. 0 až 0,3 mm, a to i přes nasazení účinných magnetických separátorů. Tvrdý vypálený produkt silně opotřebovává výrobní úpravárenských zařízení. Obsah oxidu hlinitého ve vypáleném produktu činí cca 41 až 50 % hmotn.

Postupem podle tohoto je možné zpracovávat hlinité soli vzniklé po rozkladu kaolinu, jílu, meta-kaolinu, pomocí kyselin a postupně získávat po neutralizaci produktu z rozprachové sušárny

hydroxid hlinitý nebo směs kaolinu, resp. žáruvzdorného jílu a hydroxidu hlinitého. Aplikace jemného oxidu hlinitého nebo hydroxidu hlinitého v kaolinové, resp. jílové suspenzi může výrazně zvýšit jeho obsah Al_2O_3 ve vysušeném produktu (k prodeji) nebo po výpalu v nosiči (viz CZ patent 297 479). Je tak možné vyrobit korundový granulát (obsah oxidu hlinitého cca 50 až 100 % hmotn.). Plavený kaolin se zvýšeným podílem oxidu hlinitého bude příznivě zvyšovat obsah mullitu ve vypáleném porcelánu, elektroporcelánu (izolátory), technické a chemické keramice, a tím i příznivě zvyšovat pevnost uvedených výrobků, jejich tepelnou a chemickou odolnost.

Příklad 6

Silikátový produkt zrnitostní frakce pod přibližně 63 až 100 μm bude možné využít jako náhradu mletých plavených kaolinů (minerální plnidla, chemický průmysl atd.).

Pálený silikátový granulát a směsi jsou v navržené technologii výroby průmyslového granulátu zpracovávány čistým, tak zvaným neželezným, jemným mletím páleného kaolinu, páleného jílu a vypálených keramických směsí za mokra v suspenzi (bubnový mlýn, popř. mlýn perličkový) s odvodněním v rozprachové sušárně. V současnosti se pálený kaolin, jíl nebo směs vypalují klasicky v lisované nebo tažené cihle, tvárnici a potom se za sucha drtí, mele a třídí na vibračních sítích nebo vzduchových třídících. Tím dochází k částečnému znehodnocení zvláště jemně mletých tvrdých produktů otěrovým železem, klesá bělost a silně se opotřebovávají výrobní úpravářská zařízení. Neželezným mletím vypálených produktů v bubnových mlýnech za mokra v suspenzi (keramická vyzdívka a mlecí tělesa) s následným odvodněním v rozprachové sušárně se získá čistý, jemný produkt. Výhodně lze využít do vyzdívky a mlecích koulí přímo vyráběný tvrdý tzn. molochit KPS 42A, resp. B CF 3 nebo jiný vhodný keramický materiál, zvláště na bázi korundu (autogenní nezávadné mletí, resp. omílání do produktu).

Příklad 7

Silikátový produkt úpravy (frakce cca 100 až 500 μm) bude využit při výrobě šamotového ostřiva typu molochitu, bílých ostřiv, slinutých směsí a podobně (teplota výpalu cca 1200 až 1500 $^{\circ}\text{C}$).

Výhodou proti za sucha drcených a mletých ostřiv je čistota, vysoká bělost, tvar částec apod.

Příklad 8

Silikátovým produktem úpravy zrnitostní frakce cca pod 63 až 100 μm je tak zvaný metakaolin, plnidla s vysokou bělostí a podobně (teplota výpalu cca 700 až 1200 $^{\circ}\text{C}$). Pro jemnou úpravu bílých plnidel (zpracování kaolinů s vysokou bělostí po výpalu) lze využít jemného hydrocyklonu jako třídíče. Výhodou tohoto postupu je vysoká čistota, vysoká bělost jemných plnidel, vysoká reaktivita metakaolinu.

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný při výrobě průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného, ve formě kuličkovitých útvarů o velikosti v rozmezí přibližně od 0,03 až 30 mm.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby průmyslového silikátového granulátu, zejména kaolinového, jílového, bentonitového a páleného, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že surový silikát se po vytrřídění na požadovanou zrnitost zahustí na suspenzi o hmotnosti nejméně 1350 kg/m^3 , načež se kapky této husté suspenze bez přídavku lepidel rozstřikují a v protiproudu vzduchu se suší.
- 10 2. Způsob výroby podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že suspenze má hmotnost větší než 1600 kg/m^3 .

15

Konec dokumentu
