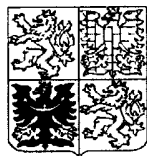


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 802

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1993 - 1839

(22) Přihlášeno: 06.09.1993

(30) Právo přednosti:
08.09.1992 DE 1992/4229901

(40) Zveřejněno: 13.07.1994
(Věstník č. 7/1994)

(47) Uděleno: 07.12.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.02.2001
(Věstník č. 2/2001)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
B 01 J 2/28
C 01 F 11/18

(73) Majitel patentu:

Solvay Barium Strontium GmbH, Hannover, DE;

(72) Původce vynálezu:

Planes Gilberto Martinez, Monterrey, MX;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívenská 1/1273, Praha
4, 14021;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby čistého granulovaného
uhličitanu strontnatého, tento výrobek a jeho
použití**

(57) Anotace:

Způsob výroby čistého granulovaného uhličitanu strontnatého, při kterém se smísí uhličitan strontnatý za přítomnosti vody s přídavnou látkou a vzniklá směs se při granulování suší. Jako přídavná látka se použije pojivo ze skupiny zahrnující oxid strontnatý, hydroxid strontnatý a hydratovaný hydroxid strontnatý. Množství přídavné látky činí 1,5 až 10 % hmotn., počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Materiál který je granulován, nepřijde ani při granulování, ani při sušení do styku s anorganickým žáruvzdorným materiálem. Tímto způsobem získaný čistý uhličitan strontnatý je prostý žáruvzdorného materiálu, zejména přidaných cizích iontů. Použití jako základní materiál pro výrobu skla.

CZ 287802 B6

Způsob výroby čistého granulovaného uhličitanu strontnatého, tento výrobek a jeho použitíOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby čistého granulovaného uhličitanu strontnatého, při kterém se smísí uhličitan strontnatý za přítomnosti vody s přídavnou látkou a vzniklá směs se při granulování suší, jakož i takto získaného čistého granulovaného uhličitanu strontnatého a jeho použití.

10

Dosavadní stav techniky

Uhličitan strontnatý se používá například ve sklářském průmyslu při výrobě předních skel pro televizory. Tímto způsobem mohou být absorbovány rentgenové paprsky z obrazovek.

15

Čistý uhličitan strontnatý se vyrábí srážením hydroxidu strontnatého nebo sirníku strontnatého oxidem uhličitým nebo uhličitany. Při tomto postupu vznikají velmi jemnozrnné prášky, se kterými se dá těžko manipulovat. Granulace těchto prášků byla doposud obvykle prováděna slinováním v otočných pecích přibližně při 800 °C. Tento postup je velmi náročný na spotřebu energie. Přitom se do produktu dostávají žáruvzdorné materiály.

20

US patent 4 888 161 popisuje způsob granulace uhličitanu kovu alkalické zeminy, při kterém se připraví suspenze uhličitanu ve vodě a přidá se vločkovací činidlo, výhodou sůl alkalického kovu nebo amonná sůl akrylové kyseliny nebo metakrylové kyseliny nebo kyseliny fosforečné nebo kyseliny polyfosforečné v množství postačujícím k vyvločkování uhličitanu. Zkapalněná suspenze se pak vysuší v rozprašovací sušárně a získaný granulát se zahřeje na 600 až 700 °C. Nevýhodou tohoto způsobu je přísada cizích iontů.

25

Podstata vynálezu

30

Vynález si klade za úkol poskytnout způsob, který by umožňoval vyrobit technicky jednoduchým způsobem čistý granulovaný uhličitan strontnatý se současným odstraněním nedostatků známého stavu techniky. Dalším úkolem vynálezu je poskytnout způsob, který by mohl být proveden tak, aby podle něj vyrobený uhličitan strontnatý byl bez přítomnosti anorganického žáruvzdorného materiálu. Tyto úkoly jsou způsobem podle vynálezu vyřešeny.

35

Způsob výroby čistého granulovaného uhličitanu strontnatého, při kterém se smísí jemnozrnný uhličitan strontnatý za přítomnosti vody s přídavnou látkou a vzniklá směs se při granulování suší, podle vynálezu spočívá v tom, že se jako přídavná látka použije pojivo ze skupiny zahrnující oxid strontnatý, hydroxid strontnatý a hydratovaný hydroxid strontnatý v množství 1,5 až 10 % hmotn., počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, přičemž materiál, který má být granulován, resp. granulovaný materiál, nepříjde ani při sušení do styku s anorganickým žáruvzdorným materiálem.

40

45

Popřípadě je možno použít i jiných pojiv, například tak, že se část hydroxidu strontnatého, s výhodou méně než 50 % hmotn., zejména méně než 15 % hmotn., nahradí jinými pojivy, například hydroxidy alkalických kovů, jako hydroxidem sodným, vodorozpustnými křemičitany, zejména vodním sklem, estery kyseliny křemičité, přírodními nebo syntetickými organickými oligomery nebo polymery, jako dextrinem, polyakrylátem sodným, např. komerčními produkty Sokalan PA20®, PA25® nebo PA30®, nebo polyvinylalkoholem, např. produktem Moviol 4-88® firmy Hoechst. Vhodný je též škrob, nativní bramborový škrob, dextrin, za studena rozpustný bramborový škrob nebo za studena rozpustný pšeničný škrob. Při tomto způsobu provedení je podíl cizích iontů podstatně snížen. Výhodnější je však použít jako jediné pojivo shora uvedené sloučeniny stroncia.

50

55

Výhodným výchozím materiálem je jemnozrnný SrCO_3 o střední velikosti částic 0,5 až 10 μm . Podle výhodného provedení se způsob podle vynálezu provádí tak, že materiál, který má být granulován, popřípadě granulovaný materiál nepřichází v žádném výrobním stupni, tedy ani při granulování ani při sušení, do styku s anorganickým žáruvzdorným materiálem. Při této variantě se získá zvláště čistý uhličitan strontnatý, který je prostý anorganického žáruvzdorného materiálu.

Množství pojiva, počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, se může podle žádaného stupně tvrdosti granulátu pohybovat například v rozmezí 1,5 až 10 % hmotn., počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Zejména dobré granuláty se získají, když se pojivo, počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, použije v množství 1,8 až 4, s výhodou 1,8 až 3 % hmotn., vztaženo na sušinu použitého uhličitanu strontnatého. Toto zvláště výhodné rozmezí odpovídá např. přídavku přibližně 0,8 až 1,4 % hmotn. bezvodého $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

Výhodným pojivem je hydroxid strontnatý nebo oktahydrát hydroxidu strontnatého.

Množství vody může být v rozmezí 0,5 až 50 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost směsi. Existují různé možnosti, jak dodat vodu do směsi. Je možno například použít vlhký filtrační koláč uhličitanu strontnatého ze srážení uhličitanu strontnatého. Alternativně je možno vysušený uhličitan strontnatý nebo pojivo navlhčit vodou. Pojivo se použije s výhodou ve formě vodního přípravku, například s 30 až 80 % hmotn. pojiva ve vodě.

Podle zvláště jednoduchého provedení vynálezu se směs nejprve vysuší a pak rozmělní. V rámci vynálezu znamená výraz „sušit“, že se směs zahřeje nejméně na takovou teplotu, aby jemnozrnné částice uhličitanu strontnatého na sobě lpěly a tvořily aglomeráty. Podle vynálezu činí teplota, která je k tomu nutná, nejméně 350 °C. S výhodou se suší v rozmezí 400 až 600 °C, zejména 400 až 500 °C. Je možné sušení při ještě vyšších teplotách, až do 750 °C a výše. Nemá to však žádné výhody, naopak dokonce hrozí nebezpečí, že při tak vysokých teplotách by mohly granulát kontaminovat cizí ionty.

U shora popsaného zvláště jednoduchého provedení vynálezu může být sušení provedeno v zásady v libovolném vhodném zařízení, například v rotačních pecích nebo též ve zděných pecích. V tomto případě je však třeba se obávat, že v granulátu budou inkorporovány anorganické žáruvzdorné materiály. Aby se získal granulát prostý anorganického žáruvzdorného materiálu, používá se účelně sušících zařízení vyrobených z kovu, například z uhlíkové oceli, nerezavějící oceli, Monelova kovu, ušlechtilé oceli nebo jiných vůči uhličitanu odolných slitin. Vysušený materiál se pak rozmělní, respektive granuluje v obvyklých mlýnech a pak se může popřípadě rozdělit pomocí sít na frakce. Obvykle se rozmělní na částice o velikosti 0,1 až 1,5 mm, s výhodou 0,1 až 1 mm. Samozřejmě je možno rozmělnovat i na jiné velikosti částic.

Podle dalšího způsobu provedení se směs nejprve granuluje a pak suší. Granulace se může provádět známými způsoby a ve známých zařízeních. Tak například je možno pracovat na způsob rotační granulace, mísicí granulace nebo zhutňující granulace. Dobře se k tomuto účelu hodí například rozprašovací mísicí bubny, žlabové šnekové mísiče, válcové lisy a zejména granulační bubny, granulační talíře a granulační mísiče, jakož i talířové mísiče. Zvláště vhodné jsou rychlomísiče, např. rychlomísič „Recycler CB“ firmy Lödige nebo granulační talíř nebo mísicí granulátor téže firmy.

Sušení se provádí v obvyklých sušících zařízeních, s výhodou v takových, která nejsou vystlána anorganickými žáruvzdornými materiály. Dobře se k tomuto účelu hodí např. rotační pece, bubnové sušárny nebo zařízení na sušení ve fluidní vrstvě zejména ze shora uvedených materiálů.

Množství vody může kolísat podle použitého granulačního zařízení. Použije-li se např. rychlomísič nebo mísicí granulační zařízení, může být obsah vody značně vysoký a může například představovat až 50 % hmotn. nebo více směsi. Zde se může použít například ještě vlhký filtrační

koláč, který se získá při srážení uhličitanu a následujícím odlisováním vody. Provádí-li se granulace na způsob rotační granulace, měl by být obsah vody nižší, např. do 10 % hmotn. Rotační granulaci lze například provádět tak, že se smísí suchý uhličitan se suchým pojivem a aglomeráty uhličitanu jako zárodky granulace a v granulacním zařízení se postříká žadným množstvím vody nebo roztoku pojiva nebo suspenze pojiva.

Další způsob provedení vynálezu spočívá v tom, že se směs granuluje za současného zahřívání. Pokud teplota, na kterou se zahřívá, nepostačuje ještě k sušení ve smyslu vynálezu, předsušený materiál se dostatečně ještě vysuší.

Granulace se může provádět v obvyklých zařízeních. Je možno například použít mechanicky granulujících přístrojů nebo výstavbově granulujících přístrojů. Vhodné jsou například vyhřívatelné granulační bubny, granulační talíře, talířové mísiče, rozprašovací mísicí bubny, žlabové šnekové mísiče nebo válcové lisy. Velmi vhodné jsou také tak zvané „flash reaktory“. V těchto reaktorech se granulovaný materiál vystaví působení odstředivého zrychlení v meziprostoru dvou vyhřívaných válců, které se otáčejí rozdílnou rychlostí. Vnitřní válec je s výhodou opatřen nastavitelnými železnými rameny, která ulehčují odběr produktu. Vyhřívání se provádí například pomocí páry, horkého vzduchu nebo médií pro přenos tepla. Obvyklé flash reaktory jsou sestaveny z kovu, např. z uhlíkové oceli, z nerezavějící oceli, z Monelova kovu nebo jiných slitin, a neobsahují žádné keramické složky z anorganických žáruvzdorných materiálů. Změnou relativních rychlostí otáčení obou válců jakož i změnou sklonu železných ramen se může ovlivnit granulometrie a sypná hmotnost žádaného granulovaného produktu. Granulometrii a specifickou hmotnost granulátu je možno ovlivnit též změnou teploty vyhřívání ve válcích. V komerčně obvyklých flash reaktorech je možno regulovat teplotu například v rozmezí 100 až 400 °C. Je možno granulovat jak poměrně suchý materiál, tak také materiál s obsahem vody.

Pokud byl materiál podroben pouhému předsušení, například při teplotě do 100 nebo 300 °C, provede se ještě sušení, při kterém se materiál zahřívá na teploty až do teploty slinování, s výhodou na 400 až 600 °C. Vhodné sušárny jsou popsány shora. S výhodou se používají takové sušárny, které nejsou vyloženy anorganickými žáruvzdornými materiály. Dobře se hodí například bubnové sušárny nebo zařízení na sušení ve fluidní vrstvě.

Získaný granulát se může popřípadě ještě jednou rozlámat a prosít na žádanou velikost zrna. Jemnozrný podíl se může vrátit zpátky.

Dalším předmětem vynálezu je čistý granulovaný uhličitan strontnatý, který lze získat způsobem podle vynálezu. Je s výhodou prostý přidaných cizích iontů a obsahuje sloučeniny stroncia jako jediné pojivo. Podle výhodného provedení se vyznačuje nepřítomností anorganických žáruvzdorných materiálů. Výhodný uhličitan strontnatý podle vynálezu se získá přidávkou hydroxidu strontnatého, počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, v rozmezí 1,8 až 4 % hmotn., vztaženo na přítomný uhličitan strontnatý. Velikost částic je v rozmezí 0,1 až 1,5 mm, s výhodou pod 1 mm. Přitom je pozoruhodné, že použitý jemnozrný uhličitan strontnatý je možno v granulátu ještě prokázat. Výraz „jemnozrný“ ve smyslu vynálezu znamená, že se vychází od uhličitanu strontnatého o průměrné velikosti částic v rozmezí 0,5 až 10 μm . Granuláty podle vynálezu mohou mít např. sypnou hustotu v rozmezí 0,9 až 1,3 kg/dm^3 .

Dalším předmětem vynálezu je použití čistého granulovaného uhličitanu strontnatého podle vynálezu ve sklářském průmyslu jako základního materiálu pro způsob výroby skla, zejména při výrobě předních skel pro televizory a jiných speciálních skel, u kterých je důležitá nepřítomnost alkálií. Granuláty podle vynálezu však mohou být použity i k jiným účelům, kde se používají uhličitanové kovy alkalických zemin, zejména když jsou v podstatě prosté alkálií a anorganických žáruvzdorných materiálů.

Způsob podle vynálezu umožňuje výrobu uhličitanu strontnatého technicky jednoduchým způsobem. Je možno pracovat s úsporou energie a zamezuje se vniknutí cizích iontů. Sypnost granulátů

podle vynálezu, které mají dostatečnou tvrdost, je velmi dobrá. Zejména výhodné je, že vzhledem k nízké teplotě sušení lze vyrobit i uhličitan strontnatý, který je prostý anorganických žáruvzdorných materiálů a barvicích oxidů.

5

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady mají za účel vynález blíže objasnit, aniž by jeho rozsah omezovaly.

10

Příklad 1

Granulace uhličitanu strontnatého ve formě vodorozpuštěné suspenze s oktahydrátem hydroxidu strontnatého jako pojivem.

15

Jako zdroj uhličitanu strontnatého byl použit při karbonizaci vznikající produkt s 31,3 % hmotn. vody. Z tohoto „těsta“ bylo použito 431 g. 6 g oktahydrátu hydroxidu strontnatého se smísilo s 10 ml vody, načež se přidalo k „těstu“ a směs se zhomogenizovala. Pak se směs pražila 30 minut v peci při 500 °C. Po ochlazení se produkt rozmělnil na částice o velikosti 0,1 až 1 mm; získal se pevný granulát.

20

Příklad 2

25 Granulace suchého uhličitanu strontnatého

1 g bezvodého hydroxidu strontnatého se smísil asi s 0,1 ml vody na 1,7 g suspenze s obsahem 60 % hmotn. pevné látky. K suspenzi se přidalo 100 g suchého, práškovitého uhličitanu strontnatého a směs se zhomogenizovala, načež se slinovala 30 minut při 400 až 500 °C a pak granulovala. Získal se tvrdý granulát.

30

Příklad 3 až 5

35 Výroba granulátu uhličitanu strontnatého s bezvodým hydroxidem strontnatým, oktahydrátem hydroxidu strontnatého při různých teplotách.

Postupovalo se analogicky s příkladem 1. Doba působení teploty činila vždy 30 minut. Použitá množství přídavných látek (vždy vztaženo na sušinu použitého uhličitanu strontnatého), druh přídavné látky, použitá teplota a zhodnocení pevnosti granulátů jsou uvedeny v tabulce 1.

40

Tabulka 1

Příklad	Přídavná látka	Teplota zpracování	Zhodnocení
3	2 % ¹⁾ Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	500 °C	+ ²⁾
4	3 % Sr(OH) ₂ .8H ₂ O	500 °C	+
5	1 % Sr(OH) ₂	400 až 500 °C	++

45

1) znamená = hmotn.

2) + znamená dobrá tvrdost,

++ znamená velmi dobrá tvrdost

Přes nízkou slinovací teplotu se získaly velmi tvrdé granuláty, které byly bez zabarvení. Nízká slinovací teplota umožnila použití sušáren, které nemusí být vyzděny. Získal se proto materiál prostý anorganických žáruvzdorných látek.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob výroby čistého granulovaného uhličitanu strontnatého, při kterém se smísí uhličitan strontnatý za přítomnosti vody s přídavnou látkou a vzniklá směs se při granulování suší, **vyznačující se tím**, že se jako přídavná látka použije pojivo ze skupiny zahrnující oxid strontnatý, hydroxid strontnatý a hydratovaný hydroxid strontnatý v množství 1,5 až 10 %
15 hmotn., počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, přičemž granulovaný materiál nepříjde při granulování a při sušení do styku s anorganickým žáruvzdorným materiálem.

20

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se přídavná látka použije v množství 1,8 až 4 % hmotn., počítáno jako oktahydrát hydroxidu strontnatého, vztaženo na sušinu uhličitanu strontnatého.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se jako pojivo použije hydroxid strontnatý nebo oktahydrát hydroxidu strontnatého.

25

4. Čistý granulovaný uhličitan strontnatý vyrobený způsobem podle nároků 1 až 3, s přísadou 1,5 až 10 % hmotn. oxidu strontnatého, hydroxidu strontnatého nebo hydratovaného hydroxidu strontnatého, počítáno jako $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, vztaženo na 100 % hmotn. stanovené sušiny bez přítomnosti anorganického žáruvzdorného materiálu.

30

5. Čistý granulovaný uhličitan strontnatý podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že je bez obsahu přidaných cizích iontů.

6. Použití čistého uhličitanu strontnatého podle některého z nároků 4 a 5 jako základního materiálu pro výrobu skla.

35

40

Konec dokumentu
