

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-2897**
(22) Přihlášeno: **12.02.1999**
(30) Právo přednosti: **12.02.1999 WO 1999FR 00312**
(40) Zveřejněno: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)
(47) Uděleno: **03.09.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.10.2009**
(Věstník č. 41/2009)
(86) PCT číslo: **PCT/FR1999/000312**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/047531**

(11) Číslo dokumentu:

301 024

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C04B 11/05 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 9633957 A; US 5169617 A; US 4647486 A; WO 9008111 A.

(73) Majitel patentu:
SOCIETE EUROPEENNE D'EXPLOITATION DE
TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES, Le Cannet, FR

(72) Původce:
Couturier Jean, Le Cannet, FR

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všecká, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi
anhydritu III nebo alfa-anhydritu a
hydraulické pojivo získané tímto způsobem**

(57) Anotace:
Způsob syntézy hydraulického pojiva na bázi přírodního
síranu vápenatého se provádí tak, že se zahřívá síran vápenatý
za účelem získání produktu s velkým podílem anhydritu III,
neboli α -anhydritu a následuje prudké ochlazení tohoto
produktu. Způsob podle tohoto vynálezu zahrnuje úplnou
dehydrataci uvedeného síranu vápenatého a náhlé ochlazení
takto dehydratovaného materiálu. Vynález je možné s
výhodou využít ve stavebním průmyslu pro získání
hydraulického pojiva, které je možné použít jako cement.

CZ 301024 B6

Způsob výroby hydraulického pojiva na bázi anhydritu III nebo α -anhydritu a hydraulické pojivo získané tímto způsobem

5 Oblast techniky

Předmětný vynález se týká způsobu zpracování práškového výchozího materiálu na bázi přírodního síranu vápenatého (sádrovce) nebo na bázi syntetického síranu vápenatého (sulfosádrovce, fosfosádrovce a jiných vedlejších produktů stejného typu) za účelem výroby nového hydraulického pojiva na bázi vysokých podílů anhydritu III, neboli α -anhydritu (označení α podle klasifikace ASTM), které je možné použít jako cement. Předkládaný vynález se dále týká produktu vyrobeného uvedeným způsobem, který je možné použít jako cement.

15 Dosavadní stav techniky

Sádrovec má mnoho různých krystalických forem. V molekulárním měřítku je možné strukturu sádrovce popsat jako lamelární strukturu, ve které se vrstva vody pravidelně střídá se dvěma vrstvami síranu vápenatého (CaSO_4).

20 Sádrovec se již tisíce let používá pro přípravu sádry, jednoho z nejstarších stavebních materiálů, který je znám již od 6. století před naším letopočtem.

25 V současné době se sádrovec používá také v jiných průmyslových oborech. Konkrétně se sádrovec dnes používá při výrobě cementu (jakožto regulátor tuhnutí), v zemědělství a v mnoha jiných průmyslových odvětvích (jako je například chemický průmysl, papírenský průmysl atd.).

Zdaleka nejdůležitější použití sádrovce spočívá v jeho využití při výrobě cementu a sádry, kde se provádí jeho dehydratace.

30 Zatímco v cementářském průmyslu je sádrovcem zahrnut do slinování a je pálen při vysoké teplotě, která dosahuje řádově 1400°C , při výrobě sádry je základním principem zcela, nebo alespoň částečně, eliminovat vodu obsaženou v sádrovci, což je složitá operace, která zahrnuje krystalizační děje, které se obtížně regulují.

35 Pro výrobu sádry bylo navrženo několik typů způsobů zpracování síranu vápenatého. Tak konkrétně je sádra se zlepšenými vlastnostmi (někdy označovanou jako α -sádra) možné vyrobit takovým způsobem, že tato sádra má po ztvrdnutí mnohem lepší mechanické vlastnosti než normální sádra. Děje, že kterým dochází během takovýchto zpracování zatím byly objasněny jen velmi málo a obecně se uvedené zlepšení mechanických vlastností připisuje přítomnosti anhydridu III, neboli α -anhydritu, v takto získaných produktech, přičemž není přesně znám podíl této krystalové modifikace v uvedených produktech ani podmínky, za kterých je možné tuto krystalovou modifikaci získat stabilním a reprodukovatelným způsobem. Jediné co je známo je, že tato krystalová modifikace existuje pouze ve stopových množstvích.

45 Tradičním postupem se sádra se zlepšenými mechanickými vlastnostmi vyrábí pálením sádrovce za vlhkých podmínek v autoklávu, po kterém následuje stupeň sušení v proudu horkého a suchého vzduchu. Pálení se provádí v prostředí nasycené vodní páry při tlaku řádově od 500 kilopascalů do 1 megapascalu (tj. od 5 barů do 10 bar) po dobu přibližně 10 hodin.

50 Aby byly překonány nevýhody tradičního způsobu výroby sádry se zlepšenými vlastnostmi (které spočívají v tom, že se jedná o velmi nákladný způsob s nejistou reprodukovatelností), byly navrženy jiné způsoby, které se pokoušejí reprodukovat základní podmínky uvedeného tradičního způsobu (tj. tepelné zpracování za vlhka a následné sušení horkým suchým vzduchem) pomocí

jiných prostředků a technologií (viz. francouzské patenty číslo FR 2389885, FR 2445940, FR 2572721 a patenty Spojených států amerických číslo US 2269580 a US 3145980).

5 Podstata vynálezu

Způsob podle předmětného vynálezu byl vyvinut na základě následujícího pozorování: pokud se síran vápenatý zpracovává normálním způsobem s cílem získat „sádro se zlepšenými vlastnostmi“, je získaným produktem ve skutečnosti směs bezvodých forem (γ -anhydritu) nebo hydratovaných forem (semihydrátů, dihydrátů, ...) Studiemi bylo prokázáno, že tento stav je v podstatě odvozen od dvou faktorů. První z těchto faktorů je skutečnost, že při pálení dochází ke vzniku α -anhydritu a dalších forem a druhým z těchto faktorů je skutečnost, že takto získaný produkt se po vypálení mění, přičemž dochází k jeho částečné přeměně, zejména k jeho zpětné hydrataci. Základní myšlenkou, která vedla k vyvinutí způsobu podle předmětného vynálezu, byl cíl vyrobit stabilní konečný produkt obsahující takový hmotnostní podíl α -anhydritu, který je mnohem vyšší, než hmotnostní podíl α -anhydritu obsažený v sádře se zlepšenými vlastnostmi vyrobené známým způsobem. Za tímto účelem byla struktura látky získaná po pálení sádrovce zmrazena prudkým ochlazením. Tímto postupem bylo dosaženo výrazného zablokování výše popsané následné přeměny α -anhydritu, k jehož vytvoření došlo během tepelného zpracování.

V mezinárodní patentové přihlášce PCT/FR96/00622 bylo popsáno, že uvedená operace prudkého ochlazení se výhodně provádí tak, že se materiál ohřátý při pálení ochladí během 6 až 12 minut na teplotu nižší než 100 °C. Tohoto ochlazení je možné dosáhnout pomocí stlačeného studeného vzduchu, který se zavádí na mnoha místech do pohyblivého se materiálu, přičemž průtoková rychlost vzduchu je nastavena tak, aby bylo dosaženo vhodné rychlosti chlazení.

Avšak ani takovéto prudké ochlazení není dostatečně účinné pro výrobu skutečně výrazného podílu anhydritu III, neboli α -anhydritu. Podle uvedené mezinárodní patentové přihlášky není možné vyrobit produkty s velmi vysokým procentickým podílem anhydritu III, neboli α -anhydritu, zejména produkty obsahující 90 procent anhydritu III, neboli α -anhydritu, a tak není možné tímto způsobem vyrobit hydraulické pojivo, které by mohlo být použito jako cement.

Takovýto produkt je možné vyrobit způsobem podle předmětného vynálezu.

Cílem tohoto vynálezu je zlepšit uvedený způsob tak, aby bylo možné získat produkty s vysokým podílem stabilního, rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu.

Způsobem podle předmětného vynálezu je možné přeměnit více než 90 procent čistého síranu vápenatého na anhydrit III, neboli α -anhydrit.

Za tímto účelem splnění výše uvedeného cíle je předmětem tohoto vynálezu způsob syntézy hydraulického pojiva na bázi přírodního síranu vápenatého (sádrovce) nebo na bázi syntetického síranu vápenatého (sulfosádrovce, fosfosádrovce, titanosádrovce atd.), který zahrnuje zahřívání síranu vápenatého za vzniku hydraulického pojiva na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které je charakteristické tím, že obsahuje více než 70 procent stabilního, rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu, přičemž tento způsob zahrnuje:

- zahřívací stupeň, ve kterém je teplota zpracovávaného sádrovce zvýšena z teploty okolí na teplotu v rozmezí od 220 °C do 350 °C, podle vlastností zpracovávaného sádrovce;
- stupeň prudkého ochlazení produktu získaného v předcházejícím stupni, při kterém dochází během méně než 2 minut ke snížení teploty z 220 °C až 350 °C na méně než 80 °C, přičemž cílem tohoto prudkého ochlazení je stabilizace vzniklého α -anhydritu krystalografickým zablokováním neboli krystalografickou fixací.

Při jednom z možných provedení způsobu podle tohoto vynálezu se sádrovec zahřívá na teplotu v rozmezí od 300 °C do 310 °C.

5 Ve výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu se teplota při prudkém ochlazení snižuje až na teplotu v rozmezí od 40 °C do 50 °C.

Ve výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu dochází ke zvýšení teploty během 10 až 40 minut, a to podle povahy a velikosti částic sádrovce.

10 Před vlastním zpracováním obsahuje zpracováváný sádrovec od 0 procent do 20 procent vody a jeho částice mají velikost do 3 milimetrů.

15 Ve výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu obsahuje zpracováváný sádrovec od 5 procent do 15 procent vody a jeho částice mají velikost do 10 milimetrů.

Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III nebo α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které se vyrábí způsobem podle předmětného vynálezu, je charakteristické tím, že obsahuje více než 70 procent stabilního a rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu.

20 Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které se vyrábí způsobem podle předmětného vynálezu, je charakteristické tím, že obsahuje více než 90 procent stabilního a rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu.

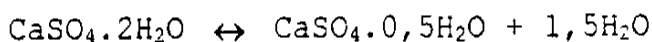
25 Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které se vyrábí způsobem podle předmětného vynálezu, je charakteristické tím, že jeho mechanická pevnost je 22 megapascalů po 24 hodinách, 30 megapascalů po 8 dnech a více než 40 megapascalů po 14 dnech.

30 Předmětný vynález se rovněž týká hydraulického pojiva, které je možné použít jako cement a které se vyrábí shora popsaným způsobem.

35 Základním vynálezeckým konceptem tohoto vynálezu tedy je zvýšení podílu α -anhydritu v uvedeném produktu, přičemž základní prostředek, který se používá pro splnění tohoto cíle, je omezení změn v produktu, získaného pálením výchozího materiálu, prudkým ochlazením. Pro další zvýšení uvedeného podílu α -anhydritu byla provedena optimalizace stupně pálení suroviny tak, aby bylo po tomto pálení možné získat maximální možné množství výše popsané krystalové modifikace.

40 Při zahřívání sádrovce vznikají různé hydratované nebo bezvodé produkty.

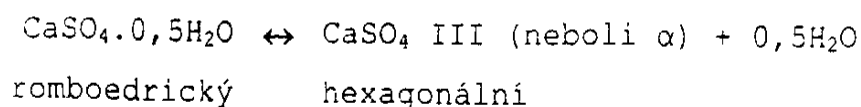
Při teplotě přibližně 100 °C vznikají α nebo β semihydráty (přičemž vznik daného produktu je závislý na tom, zda se při pálení sádrovce používá stlačená pára nebo nestlačený vzduch). Vznik těchto produktů je možné popsat chemickou rovnicí:



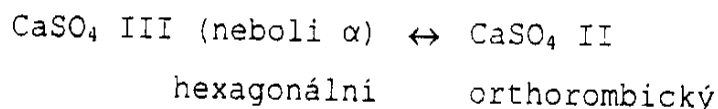
45 jednoklonný romboedrický

Při teplotě přibližně 300 °C vzniká anhydrit III, neboli velmi rozpustný, avšak vysoce nestabilní anhydrit, který se při kontaktu s vodní párou okamžitě zpětně hydratuje. Tento děj je možné popsat chemickou rovnicí:

50

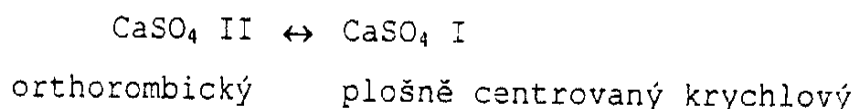


Při teplotě přibližně 300 °C v případě α -semihydrátu, nebo při teplotě přibližně 350 °C v případě β -semihydrátu, dochází k přeměně anhydritu III (neboli α -anhydritu) na stabilní anhydrit II (přepálený). Tento děj je možné popsat chemickou rovnicí:



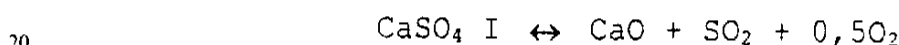
Při kontaktu s kapalnou vodou dochází pomalu ke zpětné hydrataci anhydritu III.

Při teplotě přibližně 1230 °C dochází k další přeměně, kterou je možné znázornit chemickou rovnicí:



Uvedený anhydrit I CaSO_4 se zpětně hydratuje jen s obtížemi.

Při teplotě vyšší než 1250 °C dochází k rozkladu anhydritu I:



V současné době se v průmyslovém měřítku používají pouze sádry obsahující α -semihydrát, β -semihydrát a anhydrit II (nerozpuštěný, neboli přepálený).

Anhydrit III, neboli α -anhydrit, podle předmětného vynálezu není možné použít kvůli jeho nestabilitě.

Jsou známy různé změny vlastností sádry používané ve stavebnictví, stejně jako její nedostatky týkající se pevnosti, odolnosti vůči vodě, přilnavosti k jistým podkladovým materiálům atd.

Předmětný vynález se týká hydraulického pojiva získaného specifickým a novým způsobem zpracování sádrovce, který zahrnuje dvě základní fáze. V první, dehydratační, fázi vzniká vysoké procento anhydritu III (neboli α -anhydritu) CaSO_4 . Ve druhé fázi, zahrnující rychlé ochlazení, dochází k „zablokování“ krystalografické struktury, což činí uvedený anhydrit III (neboli α -anhydrit) CaSO_4 stabilním a použitelným.

Uvedené prudké ochlazování v suché atmosféře se nikdy v oblasti výroby sádry neprovádělo.

Komerčně používaná sádra se získává pouze dehydratací a pálením sádrovce bez prudkého ochlazování, přičemž posledně jmenovaný stupeň představuje principiální aspekt předmětného vynálezu.

Technické podmínky pro získání uvedeného nového hydraulického pojiva podle předmětného vynálezu zahrnují:

1. dehydratační fázi zahrnující zvyšování teploty zpracovávaného sádrovce s nízkým obsahem vlhkosti (tj. sádrovce obsahujícího od 3 procent do 15 procent vody), přičemž zvyšování tep-

loty probíhá během 10 až 40 minut, při kterém je dosaženo teploty od 220 °C do 350 °C, v závislosti na povaze sádrovce, nebo přesněji teploty v rozmezí od 300 °C do 310 °C.

2. Prudké ochlazení v suché atmosféře.

5 S použitím uvedeného prudkého ochlazování nebylo v oblasti zpracování sádrovce dosud nikdy počítáno, přičemž toto prudké ochlazení stabilizuje vysoce rozpustný anhydrit III (neboli α -anhydrit) CaSO_4 anhydrit tím, že blokuje jeho krystalovou modifikaci tepelným rázem, při kterém musí být během méně než dvou minut snížena teplota z 220 °C až 350 °C na méně než 80 °C.

10 Díky uvedenému vysokému procentickému zastoupení stabilního a rozpustného anhydritu III (neboli α -anhydritu) CaSO_4 (tj. více než 70procentním, nebo dokonce 90procentním obsahem) vzniká pozoruhodné hydraulické pojivo, které může s úspěchem konkurovat s většinou dnes běžně používaných pojiv.

15 Uvedené nové pojivo má následující charakteristické vlastnosti:

- ohnivzdornost: nehořlavé, vyhovující kategorii Mo podle francouzského standardu NF P 92–507;
- výborně tuhne v mořské vodě;
- 20 – má výraznou přilnavost ke všem podkladovým materiálům; a
- tuhne při velmi nízkých nebo vysokých teplotách atd.

25 Průmyslové využití pojiva podle předmětného vynálezu spočívá v tom, že toto pojivo je možné použít v cementářském, betonářském a sádrařském průmyslu, dále je možné toto pojivo použít při přeměně odpadních nebo průmyslových vedlejších produktů na inertní odpad, při výrobě směsí s materiály, které se dobře mísí se síranem vápenatým, při stavbě ochranných obydlí v rozvojových zemích atd.

30 Hydraulické pojivo podle předmětného vynálezu je možné vyrobit pomocí známých postupů, a to pomocí pálení při nízké teplotě (220 °C až 350 °C) a ochlazení. Výrobu pojiva podle předmětného vynálezu je možné provádět ve velmi jednoduchém provozu.

35 Kromě svých technických kvalit je hydraulické pojivo podle tohoto vynálezu významně z hospodářského hlediska, z hlediska úspory energie a z ekologického hlediska, protože nezatěžuje životní prostředí.

40 Po úplné dehydrataci činí procentický obsah anhydritu III (neboli α -anhydritu) CaSO_4 více než 50 procent, nebo dokonce od 70 procent do 80 procent, přičemž uvedené prudké ochlazení způsobuje, že krystalová forma anhydritu III (neboli α -anhydritu) CaSO_4 zůstává stabilní a rozpustná, takže je možné ji průmyslově používat.

45 Níže popsané podmínky pro uskutečnění předmětného vynálezu se jeví jako podmínky, za kterých je dosaženo nejlepších výsledků. Na počátku celého procesu je stanoven obsah vlhkosti a v případě potřeby je upraven tak, aby byl v podstatě v rozmezí od 12 procent do 20 procent. Poté následuje stupeň pálení, kdy je teplota práškového materiálu zahřívání zvýšena na hodnotu, která je dostatečná pro zvýšení teploty plynu nad vrstvou materiálu na hodnotu v rozmezí od 350 °C do 550 °C, přičemž průměrná teplota v jádru vrstvy materiálu je vyšší než 220 °C, avšak nepřesahuje 350 °C. Zahřívání se může provádět například pomocí infračervených zářičů umístěných nad uvedenou vrstvou materiálu, přičemž výkon těchto zářičů je nastaven v souladu s délkou

50 vystavení uvedeného materiálu jejich působení.

V následujícím textu je uvedeno jedno z možných vysvětlení proč jsou za výše uvedených podmínek získány nejlepší výsledky.

- Teplota v jádru vrstvy materiálu v rozmezí do 220 °C do 350 °C je ideální pro produkci α -anhydritu a žádných jiných forem. Extrahovaná voda se uvolňuje z uvedené vrstvy materiálu do atmosféry, která je teplejší, přičemž teplota této atmosféry je vyšší než kritická teplota vody (365 °C). Voda tedy velice rychle dosahuje nadkritického stavu což brání zpětné hydrataci, nebo tuto zpětnou hydrataci alespoň omezuje, a povrch uvedeného materiálu se mění tak, že po skončení pálení je podíl α -anhydritu v tomto materiálu velmi vysoký (není možné uvést přesnou hodnotu tohoto podílu, protože složení vzorků odebraných před ochlazením se okamžitě mění).
- Exotermická přeměna α -anhydritu na basanit je velmi rychlá a k jejímu zablokování dochází právě ochlazením, které stabilizuje uvedený α -anhydrit. Dále se zdá, že chlazení zcela blokuje změnu α -anhydritové a basanitovou sádku, která se ve výsledném produktu vyskytuje pouze ve stopových množstvích (oproti známým pojivům, která obsahují vysoké podíly této formy).
- Produkt získaný po ztuhnutí pojiva podle předmětného vynálezu (bez použití plniv) byl podroben testům ohnivzdornosti podle francouzského standardu NF P 92-507 (vzorky 0,30 metru/0,40 metru byly vystaveny záření z konstantního zdroje tepla). Stanovení čtyř indexů, jejichž definice je uvedena ve zmíněném standardu (tj. plamenového indexu, indexu rozvoje plamene, indexu maximální délky plamene, indexu hořlavosti) umožnilo, aby uvedený produkt byl zařazen do kategorie MO, která je nejvyšší ze šesti kategorií definovaných v uvedeném standardu.

Kromě toho byly při testech pevnosti, prováděných podle příslušného standardu, zjištěny následující výsledky:

- pevnost v tlaku: 40 megapascalů a
- pevnost v ohybu: 10 megapascalů.

Dále bylo při kvalitativních testech prováděných na ponořených vzorcích zjištěno, že i za takovéto situace zůstává uvedená pevnost produktu podle tohoto vynálezu dobrá.

- Níže uvedená studie, která popisuje dehydrataci síranu vápenatého, umožnila, aby byl způsob podle předmětného vynálezu optimalizován za účelem získání skutečně hydraulického pojiva, které je možné použít jako cement.

35 Popis obrázků na výkresech

Příložené obrázky slouží pouze pro ilustraci a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu. Tyto obrázky představují výhodné provedení předmětného vynálezu a umožňují jeho lepší pochopení.

- Na obrázku 1 je zobrazena tepelná křivka dehydratace sádrovce.

Na obrázku 2 je zobrazena dvourozměrná Doeplerova matice.

- Na obrázku 3 je znázorněno homogenní vyplnění prostoru.

- Na obrázku 4 je znázorněna homogenní třírozměrná Doeplerova matice.

Na obrázku 5 je znázorněna superpozice jednotlivých rentgenových spekter.

50 Příklady provedení vynálezu

A – Dehydratace síranu vápenatého

Tato studie se týkala zpracování práškového materiálu na bázi síranu vápenatého za účelem výroby nového hydraulického pojiva se zajímavými charakteristickými vlastnostmi, jež se týkaly rychlosti tuhnutí, a s určitým fyzikálním vlastnostmi (jako jsou tepelné vodivost, mechanická pevnost, zvukově izolační vlastnosti atd.).

5

Tento způsob zahrnoval kombinaci dvou typů zpracování v následujícím pořadí:

- zahřívání uvedeného práškového materiálu na teplotu v rozmezí od 220 °C do 350 °C za vzniku α -anhydritu (neboli anhydritu III) (viz. příložený obrázek 1);
- prudké ochlazení takto zahřátého materiálu za účelem stabilizace této metastabilní fáze. Tímto způsobem byla tedy zablokována přeměna této fáze na jinou krystalografickou formu a byla vyloučena zpětná hydratace za vzniku basanitu, který tvoří hlavní složku sádry.

10

B – Experimentální metodika

- 15 Bylo provedeno mnoho empirických pokusů na přírodním sádrovci a na fosfosádrovci, titanosádrovci, borosádrovci a desulfosádrovci.

Avšak při vývoji tohoto vynálezu byly použity experimentální techniky, které sloužily pro stanovení vlivu faktorů, které mohou působit při vytváření α -anhydritové fáze, a pro omezení počtu manipulací.

20

Proto byla při uvedených experimentech měněna teplota v rozmezí od 280 °C do 320 °C, dále byla měněna doba stupně s udržovanou konstantní teplotou v rozmezí od 10 minut do 70 minut a byly použity tři různá rozmezí velikosti částic, přičemž byl použitý částice, jejichž velikost byla menší než 80 mikrometrů, dále částice, jejichž velikost byla v rozmezí od 80 mikrometrů do 100 mikrometrů a částice, jejichž velikost byla v rozmezí od 100 mikrometrů do 200 mikrometrů.

25

Uvedená metodika experimentální strategie, která byla založena na matematickém a statistickém přístupu, používala model pro výše popsany děj, který vycházel z polynomu složeného z bezrozměrných kódovaných proměnných. Přirozená proměnná U_i odpovídala vždy proměnné X_i podle následující rovnice:

30

$$U_i^a = U_i^0 + X_i^a \times \Delta U_i$$

35 kde

i je faktor;

U_i^a je hodnota přirozené proměnné i pro experiment a ;

40

U_i^0 je hodnota uvedená přirozené proměnné i ve středu experimentálního rozsahu:

$$U_i^0 = (U_i^{(-1)} + U_i^{(+1)}) / 2;$$

45 X_i^a je hodnota kódované proměnné i pro experiment a ;

ΔU_i je velikost změny uvedené přirozené proměnné i :

$$U_i^0 = (U_i^{(+1)} - U_i^{(-1)}) / 2.$$

50

Při výrobě nového hydraulického pojiva podle tohoto vynálezu bylo uvedeno strategií použití homogenní Doehlertovy matice, což byla strategie, která umožnila stanovení uvedených koeficientů polynomického modelu (pomocí pravidla o střední kvadratické vzdálenosti).

V $[(-1)(+1)]$ kódovaném prostoru pro studované proměnné platila následující obecná rovnice:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{\substack{i < j \\ j=2}}^k b_{ij} X_i X_j$$

5 kde

y je naměřená odezva (výstupní parametr);

b_0 je střední hodnota odezvy;

b_i je základní hodnota proměnné i ;

b_{ii} je druhá mocnina hodnoty proměnné i ;

10 b_{ij} je hodnota interakce mezi proměnnými i a j .

V případě dvou proměnných, který je znázorněn na obrázku 3, bylo sedm provedených experimentů distribuováno v centrovaném pravidelném šestiúhelníku vepsaného do kružnice o poloměru 1.

15

Uvedené dvě proměnné představovaly teplota (280 °C až 320 °C) a čas (10 minut až 70 minut). Experimentální matice (v kódovaných proměnných) a experimentální strategie (v přirozených proměnných) je uvedena v tabulce 1.

20

Tabulka 1 Experimentální matice a experimentální strategie pro homogenní dvourozměrnou Doehlerovu matici

Kódované proměnné (X_i)			Přirozené proměnné (U_i)	
Experiment	X_1	X_2	Teplota (°C)	Čas (minuta)
1	1	0	320	40
2	-1	0	280	40
3	0,5	0,866	310	70
4	-0,5	-0,866	290	10
5	0,5	-0,866	310	10
6	-0,5	0,866	290	70
7	0	0	300	40

25

Tento model tedy byl charakteristický pěti hodnotami teploty a třemi časovými úrovněmi.

Jako příklad bylo pro uvedené teploty možné vypočítat:

$$U_i^0 = (320 + 280)/2 = 300 \text{ °C,}$$

30 kde $U_i^{(-1)} = 280 \text{ °C}$ a $U_i^{(+1)} = 320 \text{ °C}$

$$\Delta U_i = (320 - 280)/2 = 20 \text{ °C a } X_i = 0,5.$$

Tato strategie měla dvě výhody:

35

Pokud po provedení uvedených sedmi experimentů, tvořících první centrovaný šestiúhelník znázorněný na obrázku 4, byly zajímavé pouze čtyři výsledky (příčemž na tomto obrázku je plnými

čarami vyjádřeno procentické množství α -anhydritu), bylo pro konstrukci druhého centrovaného pravidelného šestiúhelníku nezbytné provést pouze tři manipulace. Podobný přístup mohl být zvolen při konstrukci třetího šestiúhelníku.

- 5 Tak bylo možné homogenně vyplnit prostor a definovat optimální podmínky pro výrobu α -anhydritu.
- Další výhody této strategie bylo, že pro studování vlivu třetího faktoru (například velikosti částic sádrovce) bylo nezbytné provést pouze šest dodatečných experimentů (tři s částicemi většími, než byla velikost částic použitých při provádění prvních sedmi experimentů a tři
 - 10 s částicemi menšími, než byla velikost částic použitých při provádění prvních sedmi experimentů, a to symetricky).

15 Získaná třírozměrná homogenní Doehlertova matice je znázorněna pomocí koule se středem v šestiúhelníku v ekvatoriální rovině. Tato matice je charakteristická pěti hodnotami teploty, sedmi časovými úrovněmi a třemi rozsahy velikosti částic (viz. obr. 5).

Toto experimentální uspořádání tedy umožnilo výrazné snížení počtu manipulací. Experimentální matice, experimentální strategie a získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

20 C – Výsledky

Bylo provedeno třináct manipulací, kdy jako výchozí surovina sloužil přírodní sádrovec, přičemž stanovení experimentální strategie je zobrazeno na obrázku 4.

- 25 Stanovení procentického obsahu α -anhydritu bylo umožněno použitím termogravimetrické analýzy (TGA) a diferenční skanovací kalorimetrie (DSC). Pro zjištění jednotlivých fází, které byly přítomny v produktu a pro rozlišení dvou variant α CaSO_4 , které jsou dále označovány jako α_1 a α_2 , byla použita rentgenová difraktoimetrie (viz. obrázek 5).

30 Vysvětlivky k tabulce 2:

- ¹ endotermní reakce basanit $\rightarrow$ α -anhydrit
- ² podíl α_2 -anhydritu ve směsi basanitu a α_1 -anhydritu
- * velký
- + malý
- 35 ○ velmi malý

Tabulka 2 Experimentální matice, experimentální strategie a výsledky analýz zpracovaných produktů, kdy jako výchozí surovina sloužil přírodní sádrovec

Experimentální matice				Experimentální strategie			Odezva		
Číslo	X1	X2	X3	Teplota (°C)	Čas (minuta)	Velikost částic (mikrometr)	Procento α -anhydritu	Teplota reakce ¹	Podíl α_2 -anhydritu ²
1	1	0	0	320	40	80-100	86,1	127,5	*
2	-1	0	0	280	40	80-100	89,7	120,7	o
3	0,5	0,866	0	310	70	80-100	90,3	119,8	*
4	-0,5	-0,866	0	290	10	80-100	87,3	118,6	o
5	0,5	-0,866	0	310	10	80-100	84,2	130,5	*
6	-0,5	0,866	0	290	70	80-100	86,8	120,2	+
7	0,5	0,829	0,816	310	50	100-200	89,4	122,0	*
8	-0,5	-0,829	-0,816	290	30	<80	74,7	135,5	o
9	0,5	-0,829	-0,816	310	30	<80	89,2	118,2	*
10	0	0,577	-0,816	300	60	<80	83,3	130,8	*
11	-0,5	0,829	0,816	290	50	100-200	81,5	132,9	+
12	0	-0,577	0,816	300	20	100-200	86,5	120,9	*
13	0	0	0	300	40	80-100	90,9	110,1	*

5 Z manipulací 13, 3 a 9 vyplývá, že nejlepšího procentického zastoupení α -anhydritu (přibližně 90 procent) bylo dosaženo při teplotě pálení v rozmezí od 300 °C do 310 °C. Rovněž bylo zjištěno, že tyto dobré výsledky korespondovaly s minimálními teplotami endotermické reakce basanitu (110 °C v případě experimentu 13).

10 Na obrázku 5 jsou kvantitativně a semikvantitativně znázorněny fáze přítomné ve zpracovaných produktech podle shora uvedených experimentů. Pokud je daný zpracovaný produkt tvořen směsí α_1 -anhydritu a basanitu, je intenzita čáry odpovídající 2,80 angströmu (Å) 100 procent.

15 Na druhé straně způsobuje velký podíl α_2 -anhydritu v uvedeném produktu zvýšení intenzity čáry odpovídající 3,49 angströmu (Å) 100 procent, která dosahuje až 100 procent, a podstatné zvýšení intenzity čáry α_2 -anhydritu odpovídající 2,85 angströmu (Å) 2,80 angströmu (Å). Superpozicí uvedených rentgenových difrakčních spektrů byl zjištěno, že se vzrůstající teplotou roste podíl α_2 -anhydritu ve směsi α_1 -anhydritu a basanitu.

Pomocí výše popsaného vynálezu je možné vyrobit produkt, který je skutečným hydraulickým pojivem a který obsahuje více než 70 procent (nebo dokonce 80 procent až 90 procent) stabilního a rozpustného α -anhydritu, přičemž tento materiál má následující vlastnosti a možnosti použití:

- 20 – rychle tuhne, tj. během tří minut;
- může být použit jako urychlovač tuhnutí;
- má vysokou pevnost (35 megapascalů během 7 dnů);
- má tepelně a zvukově izolační vlastnosti;
- 25 – může být použit pro zpracování průmyslových odpadů, přičemž tyto odpady činí inertními nebo je zpevňuje;
- může být použit pro nanášení na fasády;
- může být použit pro omítání budov;
- může být použit pro výrobu prefabrikátů obytných budov atd.

30 Kromě výše uvedených technických kvalit je hydraulické pojivo podle předmětného vynálezu důležité z ekonomického hlediska, z hlediska úspory energie a z ekologického hlediska, protože nezatěžuje životní prostředí.

35 Způsobem podle předmětného vynálezu je možné přeměnit více než 90 procent čistého síranu vápenatého na anhydrit III, neboli α -anhydrit.

Všechny typy sádrovce obsahují spolu s nečistotami čistý síran vápenatý.

Podle kvality daného síranu vápenatého je možné získat různé typy cementu.

40 Bez ohledu na konečný produkt zahrnuje nové pojivo podle předmětného vynálezu méně než 10 procent „sádry“.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob syntézy hydraulického pojiva na bázi přírodního síranu vápenatého – sádrovce, nebo na bázi syntetického síranu vápenatého – sulfosádrovce, fosfosádrovce, titanosádrovce, zahrnující zahřívání síranu vápenatého za vzniku hydraulického pojiva na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, **vyznačující se tím**, že pojivo obsahuje více než 70 procent stabilního, 10 rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu, přičemž tento způsob zahrnuje

zahřívací stupeň, ve kterém je teplota zpracovávaného sádrovce zvýšena z teploty okolí na teplotu v rozmezí od 220 °C do 350 °C, a to podle vlastností zpracovávaného sádrovce;

stupeň prudkého ochlazení produktu získaného v předcházejícím stupni, při kterém dochází během méně než 2 minut ke snížení teploty z 220 °C až 350 °C na méně než 80 °C, přičemž 15 cílem tohoto prudkého ochlazování je stabilizace vzniklého α -anhydritu krystalografickým zablokováním a krystalografickou fixací.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedená teplota v zahřívacím stupni je v rozmezí do 300 °C do 310 °C. 20

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený produkt se ve stupni prudkého ochlazování ochlazuje na teplotu v rozmezí do 40 °C do 50 °C.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ke zvýšení teploty dochází během 10 až 40 minut, a to podle povahy a velikosti částic daného sádrovce. 25

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že zpracovávaný sádrovec obsahuje před zpracováním od 0 procent do 20 procent vody a jeho částice mají velikost do 30 mikrometrů. 30

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že zpracovávaný sádrovec obsahuje od 5 procent do 15 procent vody a jeho částice mají velikost v rozmezí do 10 milimetrů.

7. Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které je vyrobené způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje více než 70 procent stabilního a rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu. 35

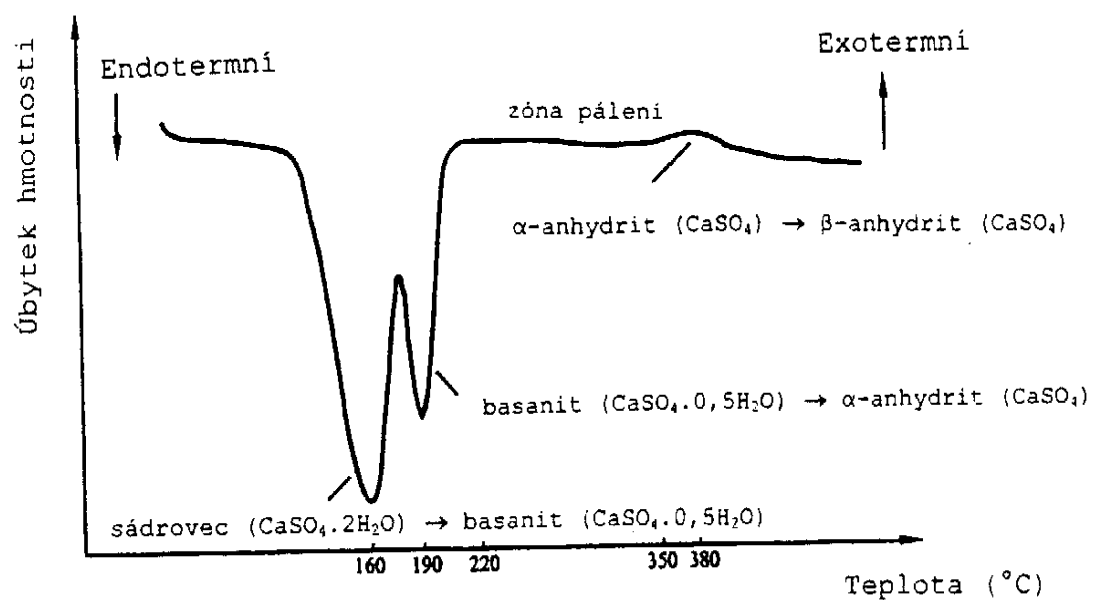
8. Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, které je možné použít jako cement a které se vyrábí způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje více než 90 procent stabilního a rozpustného anhydritu III, neboli α -anhydritu. 40

9. Hydraulické pojivo na bázi anhydritu III, neboli α -anhydritu, podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že jeho mechanická pevnost je 22 megapascalů po 24 hodinách, 30 megapascalů po 8 dnech a více než 40 megapascalů po 14 dnech. 45

50

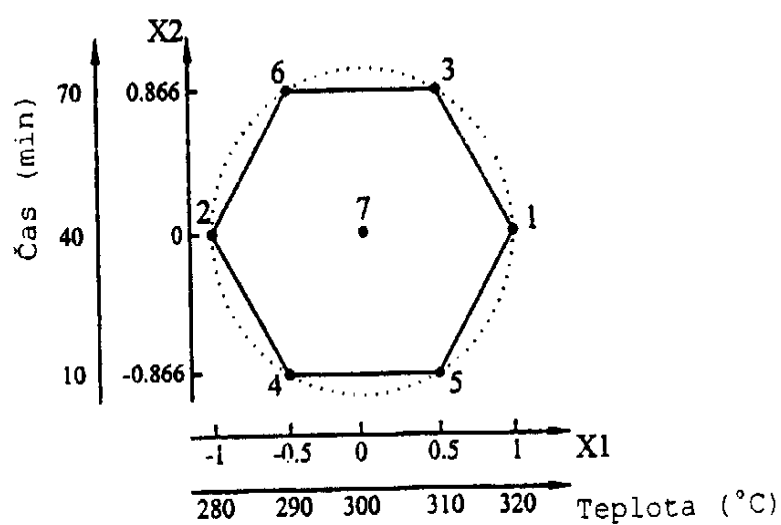
obr. 1

Dehydratační křivka



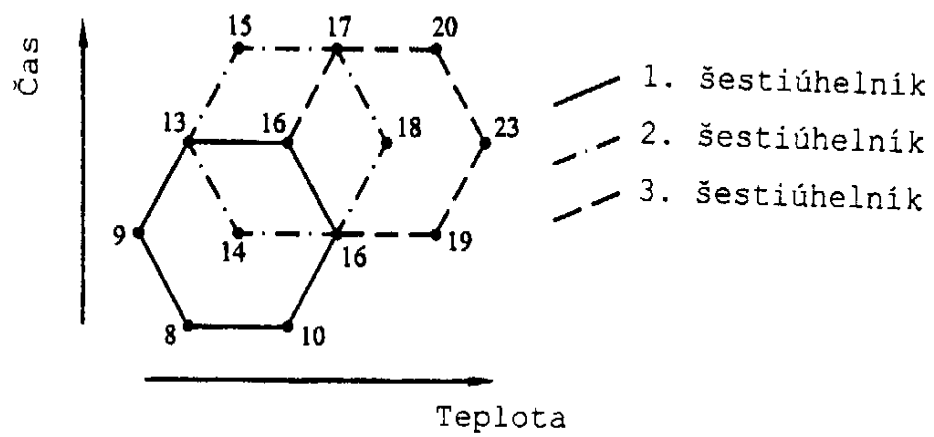
obr. 2

Dvourozměrná homogenní Doehlertova matice



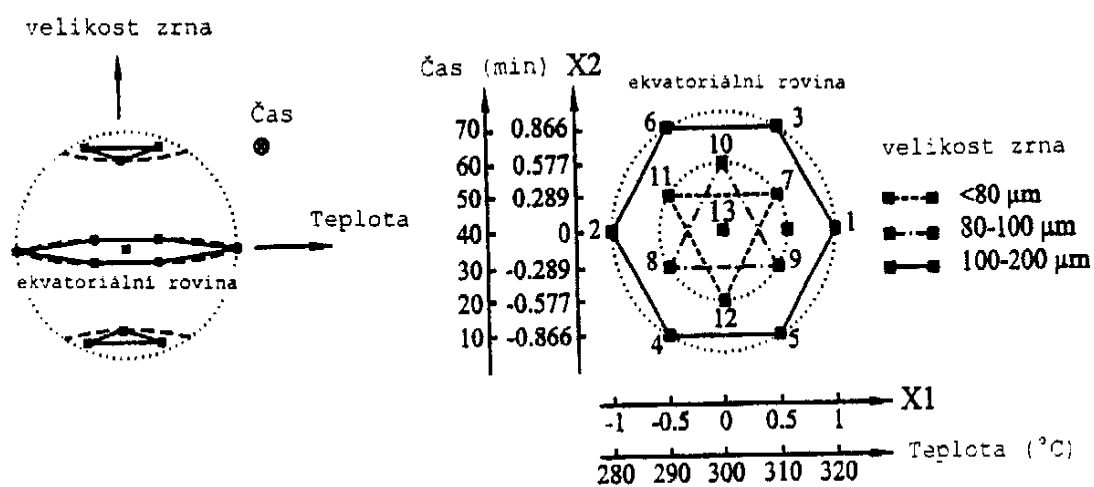
obr. 3

Homogenní vyplnění prostoru



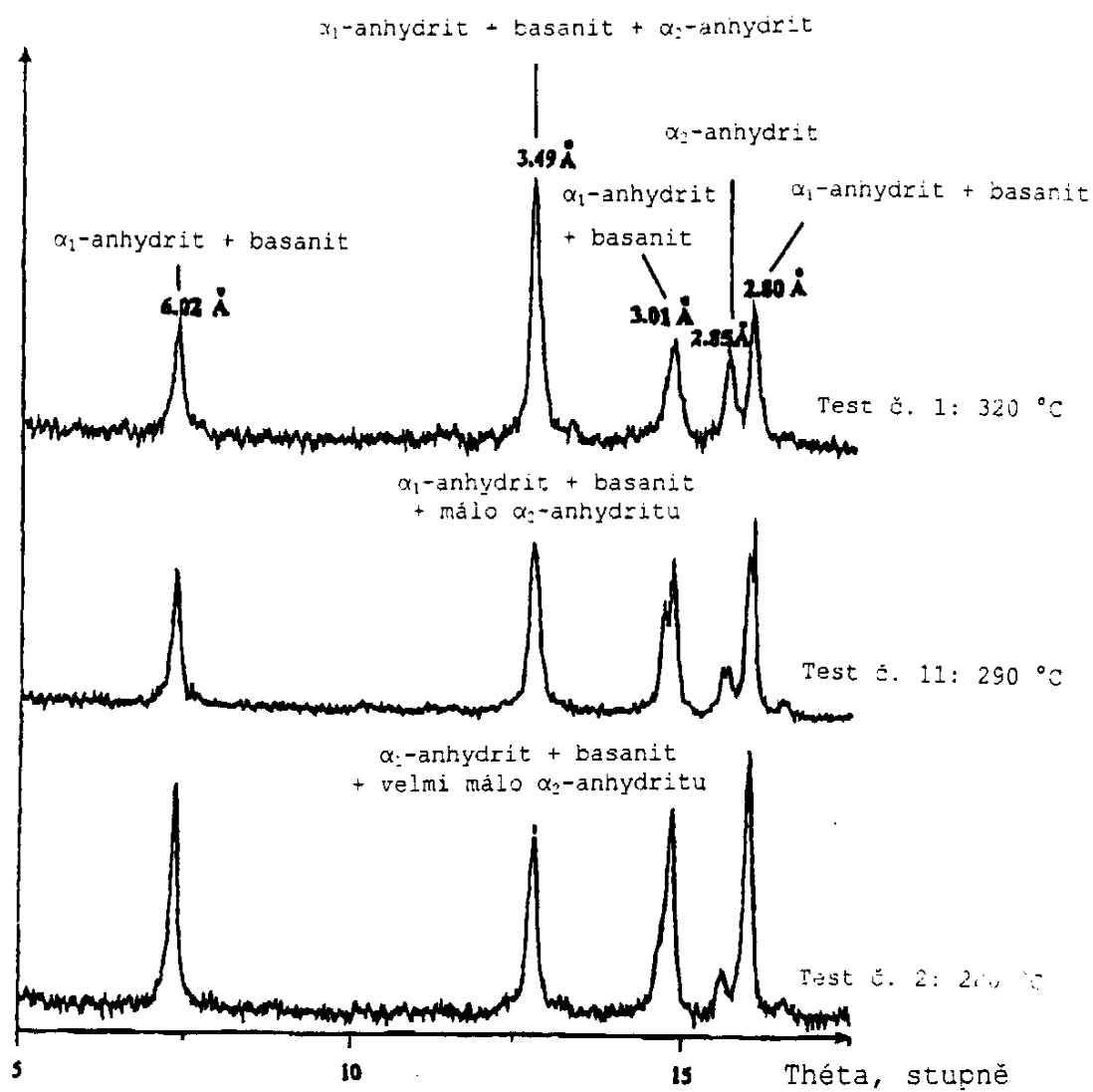
obr. 4

Homogenní třírozměrná Doehlertova matice



obr. 5

Superpozice rentgenových spekter



Konec dokumentu