

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 744

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 33/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-838**
(22) Přihlášeno: **26.11.2012**
(40) Zveřejněno: **17.09.2014**
(Věstník č. 38/2014)
(47) Uděleno: **06.08.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **17.09.2014**
(Věstník č. 38/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 298 891 B6; CZ 297 479 B6; CZ 2006-793 A3; JO 2632 B.

(73) Majitel patentu:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Čáslav - Nové Město,
CZ
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Popůvky, CZ
Ing. František Šoukal, Ph.D., Oslavice, CZ

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby metakaolinu mletím

(57) Anotace:
Způsob výroby metakaolinu mechanickou cestou spočívá v pomletí kaolinitu nebo kaolinitického jílu za vzniku amorfního produktu delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinu potvrzeného nepřítomností krystalové mřížky metodou rentgenové difrakce bez nutnosti tepelného zpracování.

CZ 304744 B6

Způsob výroby metakaolinu mletím

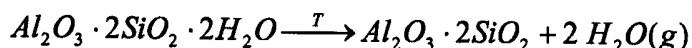
Oblast techniky

Vynález se týká mechanického způsobu přípravy metakaolinu, tj. delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinitu, bez nutnosti tepelného zpracování.

Dosavadní stav techniky

V současné době je metakaolin pro potřeby keramického průmyslu a stavebnictví, ale i všech ostatních technických i netechnických aplikací, vyráběn kalcinací kaolinů o různém obsahu kaolinitu při teplotách mezi 500 až 700 °C. V průběhu tohoto tepelného zpracování dochází k dehydroxylaci a delaminaci kaolinitu ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). [1]

Pod dehydroxylací se rozumí ztráta strukturní vody, která je vázána v hydroxylových skupinách diokaedrické vrstvy (někdy také gibbsitové vrstvy). [2] Proces lze popsat následující rovnicí:



Delaminace potom znamená proces zániku vrstevnaté (TO) struktury kaolinitu a vznik rentgeno-amorfního metakaolinu.

Dosavadní způsob výroby metakaolinu kalcinací je proces náročný na spotřebu energie i techniku a při výrobě vznikají nežádoucí skleníkové plyny.

Reference:

[1] V. Hanykýř, J. Kutzendörfer, Technologie keramiky, Druhé upravené vydání, vydala: Vega s.r.o., 2002. ISBN: 80-900860-6-3.

[2] J. Hlaváč, Základy technologie silikátů, SNTL 1988.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1: a) Delaminace kaolinitu během přípravy metakaolinu bez nutnosti tepelného zpracování; b) termogravimetricky stanovený pokles obsahu strukturní vody během přípravy metakaolinu.

Obr. 2: Zkrácení času mletí přidávkou uhličitanu alkalického kovu.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky výroby metakaolinu řeší způsob výroby podle vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob výroby metakaolinu tak, že kaolinit nebo kalinitický jíl se pomele až do vzniku amorfního produktu delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinitu potvrzeného nepřítomností krystalové mřížky metodou rentgenové difrakce a ztrátou vody vázané v hydroxylových skupinách, zjištěnou termogravimetricky.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se před mletím přidá uhličitan alkalického kovu v množství nejméně 5 % hmotn. mleté suroviny, nejlépe Li_2CO_3 , Na_2CO_3 nebo K_2CO_3 .

Mletí kaolinitu nebo kaolinitického jílu se výhodně provádí nárazem v suchém režimu mletí v kulovém, tyčovém, vibračním nebo tryskovém mlýnu.

5 Způsob výroby rentgenoamorfního metakaolinu, delaminované a dehydroxylované fáze kaolinu spočívá v mletí kaolinitu nebo kaolinitického jílu. Procesem mletí se rozruší vrstevnatá struktura kaolinitu (delaminace) a zároveň dochází k odstranění strukturně vázané vody (dehydroxylaci). Výsledkem je delaminovaná a dehydroxylovaná rentgenoamorfní fáze, tj. metakaolin. Stupeň delaminace a dehydroxylace a velikost získaných částic závisí na použitém mlýnu. Přídavek
10 uhličitánu alkalického kovu (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 nebo K_2CO_3) k mletému kaolinu výrazně zkracuje dobu mletí v množství již od 5 % hmotn. Příčinou je vznik termodynamicky stabilnějšího produktu, neboť iont alkalického kovu kompenzuje záporný náboj dehydroxylací vzniklého tetraedru $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Cílem je dosažení amorfního produktu, tedy stavu, kdy na rentgenové difrakci nelze zjistit krystalovou mřížku.

15 Mletí lze provádět v podstatě na libovolném typu mlýnu, každý typ mlýnu však vyžaduje odlišný režim mletí. Mletí kaolinitu nebo kaolinitického jílu se může provádět v kulovém, bubnovém, tyčovém, vibračním nebo jiném typu mlýnu, kde mletí probíhá hlavně nárazem a při režimu mletí na sucho. Pro každé zařízení a mlecí režim se proto musí nejprve stanovit vhodná doba mletí na
20 určitou hmotnost meliva. Po určité době mletí dochází k dehydroxylaci. Zbytkový obsah vody, který se u výroby metakaolinu klasickým způsobem tepelného zpracování řídí teplotou a časem výpalu dle typu pece, zde analogicky závisí na délce mletí a použitém typu mlýnu.

Způsob výroby metakaolinu, delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinu, mechanickou cestou
25 nevyžaduje tepelné zpracování (kalcinaci), kterého využívá konvenční metoda. Lze tak dosáhnout značné úspory energie i omezení produkce skleníkových plynů při jeho přípravě. Tímto způsobem je možné také zpracovávat méně hodnotné vstupní suroviny, která se v současnosti kalcinují na ostřivo, protože výroba metakaolinu by byla náročná na techniku, čas i proces výpalu.

30

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

35

Kaolin o hmotnosti 20 g se po dobu 3 h mlel v laboratorním vibračním mlýnu, čímž došlo k delaminaci a dehydroxylaci na metakaolin rentgenoamorfní fázi kaolinu. Postupnou delaminaci struktury ukazuje difraktogram na obr. 1a) a ztrátu strukturní vody obr. 1b). Vznik rentgenoamorfní fáze (metakaolinu) potvrzuje vymizení difrakčních linií kaolinitu z difraktogramu na
40 obr. 1a) mletého materiálu během mletí a termogravimetricky stanovený úbytek v hydroxylových skupinách vázané strukturní vody.

Příklad 2

45

20 g kaolinu, ke kterému se přidalo 10 % hmotn. uhličitánu draselného (K_2CO_3) se mlelo v laboratorním vibračním mlýnu za podmínek shodných s příkladem 1. Srovnáním difraktogramu na obr. 2 s obr. 1a) plyne, že potřebný čas mletí se přidavkem K_2CO_3 zkrátí na 30 min, což je doba 6x kratší ve srovnání s příkladem 1.

50

Průmyslová využitelnost

55 Způsob výroby metakaolinu mechanickou cestou bez nutnosti tepelného zpracování a složité předúpravy (např. plavení), umožňuje zpracovávat i méně hodnotné suroviny o nízkém obsahu

částic s velikostí pod 20 µm nebo také hrubé frakce, které při plavení odpadávají. Vyloučení energeticky náročných operací přináší značnou úsporu energií a tím také omezení produkce skleníkových plynů. Možnost zpracování méně kvalitních surovin představuje také nižší výrobní náklady a v neposlední řadě zlepšení hospodaření se zásobami kaolinitických jíílů. Produkt je po-
užitelný pro všechny aplikace vhodné pro metakaolin vyrobený konvenčně tepelným zpracová-
ním kaolinu, zejména v keramickém a stavebním průmyslu.

PATENTOVÉ NÁROKY

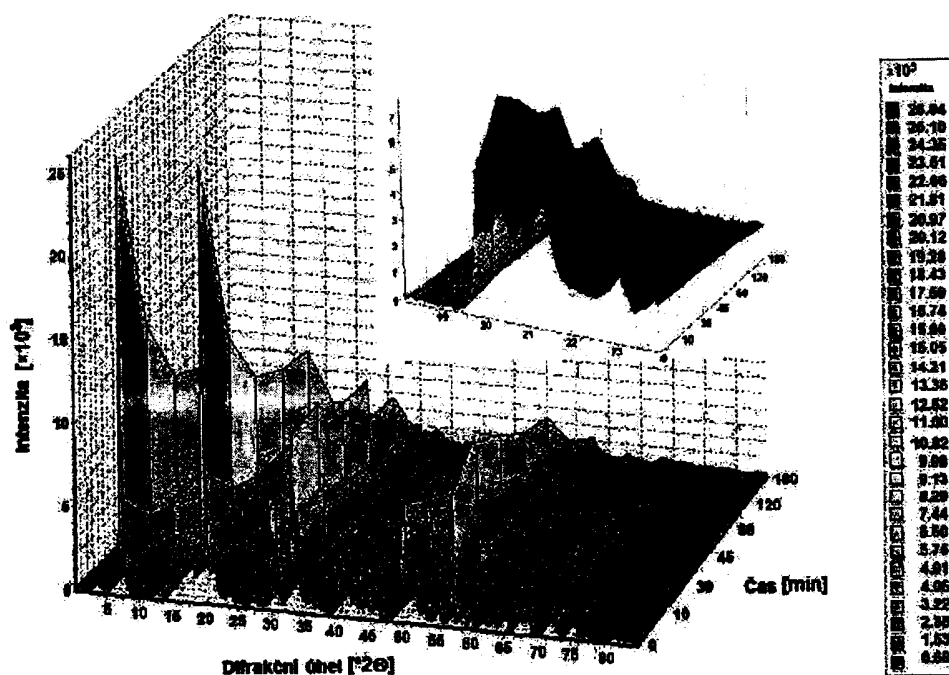
1. Způsob výroby metakaolinu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kaolinit nebo kaolinitický jíl se pomele až do vzniku amorfního produktu delaminovaného a dehydroxylovaného kaolinu po-
tvrzeného nepřítomností krystalové mřížky metodou rentgenové difrakce a ztrátou vody vázané
v hydroxylových skupinách, zjištěnou termogravimetricky.

2. Způsob výroby metakaolinu podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že před mletím se přidá uhličitan alkalického kovu v množství nejméně 5 % hmotn. mleté suroviny.

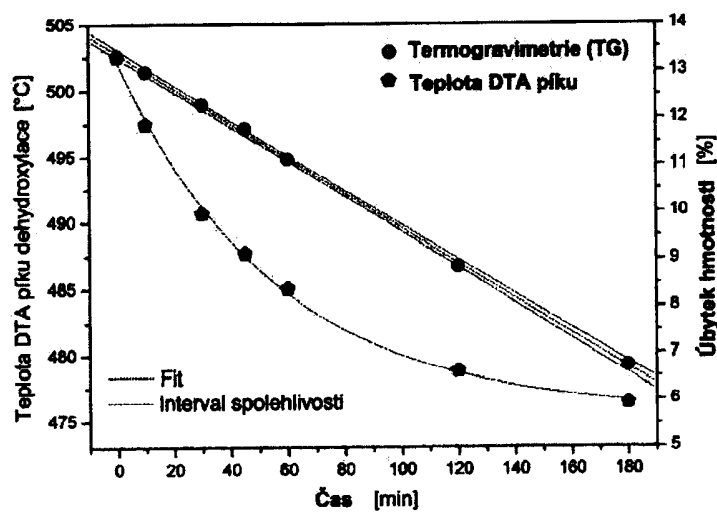
3. Způsob výroby metakaolinu podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uhličitanem alkalického kovu je Li_2CO_3 , Na_2CO_3 nebo K_2CO_3 .

4. Způsob výroby metakaolinu podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že mletí se provádí nárazem v suchém režimu mletí ve vibračním, kulovém, bubnovém nebo tyčovém mlý-
nu.

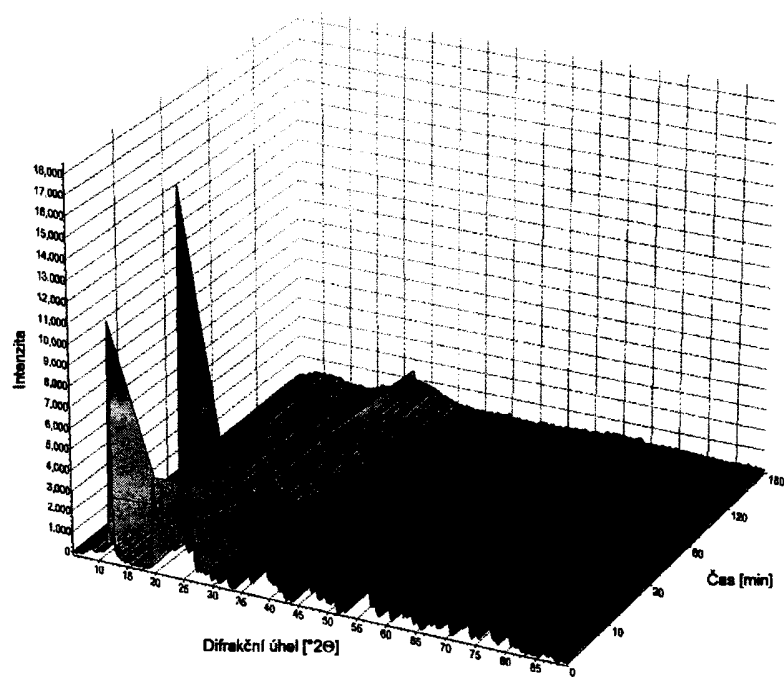
2 výkresy



Obr. 1a)



Obr. 1b)



Obr. 2

Konec dokumentu
