

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 655

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C04B 33/04 (2006.01)

C04B 33/30 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-790**
(22) Přihlášeno: **14.10.2013**
(40) Zveřejněno: **22.04.2015**
(Věstník č. 16/2015)
(47) Uděleno: **19.12.2018**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **30.01.2019**
(Věstník č. 5/2019)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2013-624 A3; CZ 2007-65 A3; CZ 2013-577 A3; CZ 2005-377 A3.

(73) Majitel patentu:

Sedlecký kaolin a.s., Božičany, CZ

(72) Původce:

Ing. František Ptíčen, Praha 8, CZ

Bc. Vojtěch Zítka, Bsc., Vysoká, CZ

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

Způsob získávání pucolánů

(57) Anotace:

Způsob získávání pucolánů ze silikátové suroviny, kde silikátová surovina, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jílu, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 80 do 600 °C po dobu 5 až 30 minut, s následnou delaminací a tříděním této suroviny, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou. Reaktivní dehydratovaná forma s pucolánovou aktivitou může být amorfní. Také se popisuje způsob získávání pucolánů ze silikátové suroviny, kde silikátová surovina ve formě jemného prášku s jemností částic pod 10 až 63 mikrometrů, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jílu, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 100 do 400 °C po dobu 1 až 10 minut, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou, přičemž rychlost přeměny silikátové suroviny na produkt s pucolánovou aktivitou se řídí její jemností před dehydratací sušením.

CZ 307655 B6

Způsob získávání pucolánů

Oblast techniky

5

Předmětem vynálezu je způsob získávání pucolánů sušením silikátové suroviny.

Dosavadní stav techniky

10

Pucolány jsou definovány jako látky, které samy o sobě nemají pojivě vlastnosti, ale reagují po rozemletí s hydroxidem vápenatým za běžných teplot za vzniku hydratovaných křemičitanů a hlinitanů vápenatých. Z chemického hlediska jsou pucolány materiály, které obsahují amorfni oxid křemičitý SiO_2 a/nebo reaktivní křemičitany, hlinitany a hlinitokřemičitany. Oxid křemičitý je v pucolánech přítomen v amorfni formě, reaguje s oxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které jsou stále na vzduchu i pod vodou. Podobně reagují některé druhy aluminosilikátů, zvláště ty, které jsou kalcinovány, to je přešly z hydratované formy na formu dehydratovanou, která bývá často amorfni (např. metakaolin, metalupek apod.). Pucolánová aktivita závisí nejen na složení, ale také na velikosti částic pucolánu.

20

Umělý pucolán (např. metakaolin, metalupek, metabentonit, metamastek apod.) se v současné době získává vypalováním (kalcinací) na teplotu od 600 °C do 1100 °C v podobě cihel, tvárnic, granulí, nudliček, kousků, placek, podsítného, prášku atd., poté se postupně drtí, mele v mlecím agregátu a třídí a získává se vypálený produkt o zrnitosti se středním zrnem 1 až 10 μm , nejčastěji 4 až 6 μm s reaktivitou (pucolánovou aktivitou) v rozmezí 800 až 1200 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu. Je znám i postup výpalu práškového pucolánu s velmi vysokou reaktivitou v pohyblivé vypalovací vrstvě či loži (krátkodobě za letu v proudu pálicího média, nebo v rotační či fluidní peci, kdy se vypalovaný prášek během kalcinace pohybuje.

30

Cílem předloženého vynálezu je takový postup úpravy silikátové suroviny, který umožňuje výrobu plaveného kaolinu s pucolánovou aktivitou, který jinak není možné získat klasickou metodou výpalu (kalcinace) při vysoké teplotě.

Podstata vynálezu

35

Předmětem vynálezu je způsob získávání pucolánů sušením silikátové suroviny. Podstata vynálezu spočívá v tom, že silikátová surovina, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jíl, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 80 do 600 °C po dobu 5 až 30 minut, s následnou delaminací a tříděním této suroviny, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou. Reaktivní dehydratovaná forma s pucolánovou aktivitou může být amorfni.

45

Alternativně může být silikátová surovina ve formě jemného prášku s jemností částic pod 10 až 63 mikrometrů, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jíl, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, která se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 100 až 400 °C po dobu 1 až 10 minut, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou, přičemž rychlost přeměny silikátové suroviny na produkt s pucolánovou aktivitou se řídí její jemností před její dehydratací sušením.

55

Výhodou tohoto postupu úpravy silikátové suroviny v produkt s pucolánovou aktivitou je nižší energetická náročnost výroby pucolánu při výrazně nižších teplotách oproti výpalu (kalcinaci)

- v peci a rovněž možnost využití odpadního tepla z tepelných agregátů. Podstatnou výhodou je dále zachování technologických vlastností původního upravovaného materiálu, například zůstává stejná struktura částic, které jsou většinou měkké, plastické, s vysokým obsahem jemných částic, s nízkou hodnotou abrazivity, viskozitou, s vysokou pevností po vysušení i v pálu apod. Úprava silikátové suroviny navrženým postupem, především plaveného kaolinu, umožňuje aktivaci, která se projeví po klasické kalcinaci při vysoké teplotě příznivě dosažením extrémně vysoké hodnoty pucolánové aktivity nejčastěji v rozmezích 1200 až 2000 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /1 g pucolánu.

10 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

- 15 Plavený, jemně vytríděný granulovaný kaolin Sedlec Ia s vlhkostí do cca 5 % hmotn. se suší a zdrobní na prášek v přerovské mlýnici s předsušením. Granule (nudličky) jemně plaveného kaolinu s obsahem asi 92 % hmotn. kaolinitu a cca 55 % hmotn. částic pod 2 mikrometry se bez zvýšení obsahu jemných částic, převedou při kontinuálním sušení při teplotě cca 250 °C na prášek o jemnosti pod 63 mikrometrů, který se touto plynulou dehydratací stává aktivní
20 s pucolánovou aktivitou 623 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /gram pucolánu. Získaný pucolán má výhodně velmi nízký zbytek na síti +0,063 mm (0,01 % hmotn.), příznivé plastické a reologické vlastnosti a vysokou pevnost po vysušení.

- Pozn.: Přerovská mlýnice je mlecí zařízení s dosoušením, které pouze rozdrť např. nudličku kaolinu na prášek (příklad jemného mletí bez zvyšování nejjemnějších částic pod 2 mikrony).

Příklad 2

- 30 Dehydratací prášku papírenského kaolinu s vysokou bělostí vzniklého z granulí plaveného kaolinu intenzivním sušením v kontinuální fluidní sušárně s vysokou vibrací při teplotě sušení 150 °C a době sušení 4 minut bylo získáno vysoce bílé práškovité a měkké, aktivní pucolánové plnidlo s bělostí 83 % R 457 nm, s nízkou hodnotou abrazivity (12 mg/100 g) s reaktivitou (pucolánovou aktivitou) 750 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /gram pucolánu.

Příklad 3

- 40 Granulát jemně vytríděného, plaveného kaolinu /podsítné o zrnitosti 0,1 až 5 mm/ s vysokým obsahem kaolinitu (Al_2O_3 po vysušení 38 % hmotn.) byl aktivován dehydratací sušením v kontinuální šachtové sušárně při teplotě sušícího vzduchu 400°C po dobu 20 minut. Produkt sušení jako umělý pucolán má po ultra jemném mletí reaktivitu (pucolánovou aktivitu) 1050 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /gram pucolánu.

Příklad 4

- Plavený, nudličkovaný kaolin Sedlec Ia, třídy „A“ s vlhkostí do 10,0 % hmotn. a s obsahem částic pod 2 mikrometry 55 % hmotn. se po odstranění prachovitých částic dehydratuje
50 v kontinuální sušárně při teplotě sušícího vzduchu asi 380 °C po dobu 15 minut. Získá se umělý pucolán „typu metakaolinu“ s pucolánovou aktivitou 827 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /gram pucolánu.

Příklad 5

Zpevněný kaolinitický jílovec s obsahem Al_2O_3 po vyžhání 43,5 % hmotn. podrcený na zrnitostní frakci pod cca 4 cm se dehydratuje sušením při teplotě 300 °C po dobu asi 30 minut. Získá se aktivní produkt, který má po jemném mletí a třídění pucolánovou aktivitu 840 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 6

Při hrubém mletí v přerovské mlýnici s kontinuálním dosoušením granulovaného kaolinu Sedlec Ia, třídy „B“ na teplotu cca 100 °C po dobu asi 5 minut předsušeného předtím ve fluidní sušárně na vlhkost 5 % hmotn. při teplotě sušícího média 250 °C vzniká po této postupné dehydrataci (sušení) produkt, který má pucolánovou aktivitu 713 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 7

Granulovaný (nudličkovaný) plavený, plnicí papírenský kaolin OT 80 se intenzívně suší (dehydratuje) ve fluidní sušárně při teplotě sušícího vzduchu asi 260 °C po dobu 5 až 10 minut na vlhkost granulovaného produktu 0 až 1 % hmotn. Takto dehydratovaný, aktivní nudličkovaný kaolin OT se potom ultra jemně delaminuje v bubnovém mlýně ALPINE na jemnost produktu se středním zrnem 4 mikrometry. Získá se velmi aktivní, bílý umělý pucolán s pucolánovou aktivitou 926 mg Ca(OH)₂/gram pucolánu. Velmi měkké a plastické, aktivní bílé plnidlo s bělostí 82 až 83 % R 457 nm má kromě vynikající barevnosti, nízkého zbytku na síti +0,020 mm i mimořádně sníženou abrazivitu (pod 10 mg/100 g vzorku).

Příklad 8

Plavený papírenský kaolin Čapí hnízdo s obsahem Al_2O_3 37,53 % hmotn, Fe_2O_3 0,72 % hmotn. a TiO_2 0,13 % hmotn. a s počáteční bělostí 82,5 % R 457 nm s malým obsahem dispergátoru vodního skla byl nejprve v suspenzi chemicky nabělen přídatkem dithioničitanu sodného a podroben ihned vysoko intenzivní supravodivé magnetické separaci. Získaný produkt po chemickém bělení, následné magnetické separaci a odvodnění vykázal bělost po vysušení 87,3 % R 457 nm a obsah Fe_2O_3 0,46 % hmotn. Po intenzivním sušení /dehydrataci/ v kontinuální sušárně při teplotě sušení 80 °C po dobu 20 minut se stal aktivní s pucolánovou aktivitou 855 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu. Aktivní pucolán získaný dehydratační aktivací při nízké teplotě je příznivě velmi měkký, má mimořádnou bělost po vysušení srovnatelnou s kalcinovaným metakaolinem, extrémně nízkou abrazivitu 5 mg/100 vzorku a výhodné reologické vlastnosti.

Příklad 9

Dehydratací ultra jemného prášku plaveného kaolinu s vysokým obsahem kaolinitu a Al_2O_3 (36 až 39 % hmotn. po vysušení) v zrnitostní frakci s obsahem částic pod 500 nm až 55 % hmotn. v kontinuální sušárně s teplotou vzduchu 450 °C a dobou zdržení 5 minut se získá aktivní kaolin s pucolánovou aktivitou 1160 mg Ca (OH)₂/g pucolánu.

Příklad 10

Porovinový jíl s obsahem Al_2O_3 cca 30 až 36 % hmotn. po rozpojení a vysušení (dehydrataci) v kusovitém stavu ve fluidní sušárně při teplotě 300 °C a době sušení 6 minut se přitom vibrací zdrobní na jemný prášek a získá se tak produkt s pucolánovou aktivitou 780 mg Ca (OH)₂/gram

pucolánu.

Příklad 11

5

Při dehydrataci sušením granulí plaveného kaolinu Sedlec Ia například ve fluidní sušárně s vysokou frekvencí kmitů a s teplotou sušení 250 °C po dobu zdržení asi 10 minut dochází ke zdrobnění granule na prášek, který se odtažuje jako jemný odprašek nebo úlet o zrnitosti cca 0 až 100 mikrometrů s vlhkostí pod 1 % hmotn. a získá se tím aktivní plavený kaolin s pucolánovou reaktivitou asi 1050 mg Ca (OH)₂/gram vzorku.

10

Příklad 12

15 Jemné odpadní, často rozpadavé produkty o zrnitosti cca 0 až 2000 mikrometrů získané při úpravě kaolinu, jílu, jílovce, kaolinu s muskovitickou slídou aj. silikátové suroviny jako odprašky, úlety, ale také jako prachovité podíly z třídění na hydrocyklonu se po odvodnění podrobí sušení při teplotě sušicího vzduchu asi 500 °C po dobu teplotní výdrže 3 minut v rotační sušárně. Po intenzivní dehydrataci takto rozpadlé, práškovité silikátové suroviny se získá aktivní
20 umělý pucolán s reaktivitou 1000 až 1200 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 13

25 Jemný prášek mastku (talku) byl dehydratován v kontinuální sušárně při teplotě 560 °C po dobu asi 5 minut. Po úpravě byl získán aktivní mastek s pucolánovou aktivitou 968 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 14

30 Mletý prášek zeolitu Bartošova Lehôtka v zrnitostní frakci pod 50 mikrometrů vykázal pucolánovou aktivitu 1050 mg Ca (OH)₂/gram přírodního pucolánu po jeho dehydrataci v kusovitém stavu ve vrstvě asi 7 cm v kontinuální tří pasové sušárně při teplotě 300 °C po dobu
35 asi 10 minut.

Příklad 15

40 Průmyslový granulát kaolinu ve formě malých kuliček a oválek v zrnitostní frakci se středním zrnem asi 0,5 mm byl intenzivně dehydratován v rozprachové sušárně při teplotě 350 °C po dobu asi 2 minut na vlhkost vysušeného granulátu 0,1 % hmotn. Byl získán vysoce aktivní, plastický pucolán s vysokou pucolánovou aktivitou 1160 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

45

Příklad 16

Bentonitický jíl Osmosa s vysokým obsahem minerálu montmorillonitu (cca 70 % hmotn.) se nejprve důkladně dehydratuje (vysuší) ve formě zrnitostní frakce 0,5 až 5,0 mm v kontinuální sušárně při teplotě sušicího média 150 °C na vlhkost pod 1 % hmotn. Degradace plastických vlastností intenzivním sušením přináší však po jemném rozemletí vysokou pucolánovou aktivitu
50 dehydratovaného produktu (868 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu), který má i výborné licí a reologické vlastnosti.

Příklad 17

55

Surový kaolin s vysokým výplavem (bohatostí) kaolinitu (40 až 50 % hmotn.) byl aktivován sušením v rotační sušárně při teplotě spalin plynu asi 600 °C po dobu asi 2 minut. Po sušení byl získán aktivní pucolán, který vykázal po rozemletí a třídění ve frakci 0 až 1 mm pucolánovou aktivitu 1050 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

Příklad 18

Přípravou tzv. koncentráту kaolinu sušením surového kaolinu Velký Luh s nízkým výplavem (15 % hmotn.) a bohatým na muskovitickou slídu ve fluidní sušárně s vysokou frekvencí kmitů při teplotě dehydratace 260 °C po dobu několika minut s následným tříděním na vibračním síti (odpískování) a ve vzduchovém tříděči byl získán v přepadové frakci aktivní produkt, jemný práškový, plavený kaolin s výplavem 75 % hmotn. (částic pod 20 mikrometrů) s pucolánovou aktivitou 960 mg Ca (OH)₂/gram pucolánu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání pucolánů ze silikátové suroviny, **vyznačující se tím**, že silikátová surovina, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jíl, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 80 do 600 °C po dobu 5 až 30 minut, s následnou delaminací a tříděním této suroviny, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reaktivní dehydratovaná forma s pucolánovou aktivitou je amorfní.

3. Způsob získávání pucolánů ze silikátové suroviny, **vyznačující se tím**, že silikátová surovina ve formě jemného prášku s jemností částic pod 10 až 63 mikrometrů, vybraná ze skupiny zahrnující plavený a surový kaolin, jíl, zpevněný kaolinitický jílovec, bentonit, zeolit a mastek, se upravuje řízeným sušením při teplotách v rozsahu od 100 až 400 °C po dobu 1 až 10 minut, čímž dochází ke vzniku reaktivních křemičitanů, hlinitokřemičitanů a/nebo aluminosilikátů, které alespoň částečně přecházejí z hydratované formy na reaktivní dehydratovanou formu s pucolánovou aktivitou, přičemž rychlost přeměny silikátové suroviny na produkt s pucolánovou aktivitou se řídí její jemností před její dehydratací sušením.