

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 279

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 06 82
(21) PV 4063-82

(51) Int. Cl.³

C 08 K 3/26

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

MACHÁČEK ZDENĚK doc. dr. ing. CSc., BRNO

(54)

Způsob stabilizace karbonátových plniv

Vynález se týká způsobu stabilizace přírodních i syntetických karbonátových práškových plniv, pigmentů a nastavovadel.

Karbonáty, hlavně vápenatý, jsou pro svou dostupnost využívány v mnoha průmyslových oborech, například v oblasti modifikací polymerů, v mikromleté formě, jako plniva, pigmenty nebo nastavovadla. Mimo požadovanou distribuci velikosti částic je určujícím činitelem jejich upotřebitelnosti nejen mineralogická, ale i chemická čistota, což přes řadu předností, které vápencová plniva mají způsobuje, jako u všech přírodních surovin, jisté potíže. Lze tedy přírodní uhličitán vápenatý a stejně tak i syntetický charakterizovat jako sloučeniny polární a reaktivní proměnlivého složení a čistoty.

Vedle kalcitové izomorfie dovolující zastupitelnost Ca^{2+} iontů větším nebo menším množstvím iontů Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} nebo Co^{2+} , případně Sr^{2+} , je to celá řada dalších, zvláště u přírodních surovin železem, hliníkem a křemíkem bohatých nerostů, které doprovázejí vápencové horniny. A tak vše, co neodpovídá individu o vzorci CaCO_3 jsou nečistoty, které až již ve formě směsných karbonátových krystalů nebo anizominerálně přítomných sloučenin anebo i látek přeměnných, se jen zcela vyjimečně chovají inertně a za zvýšených teplot, mechanického namáhání a v přítomnosti organické fáze téměř vždy aktivně.

Zcela obecným projevem karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel je jejich tepelná nestálost vyznačující se prokazatelnou tvorbou těkavých plynných složek, zvláště kysličníku uhličitého již v oblastech teplot vyšších jak 150°C . Tato nestabilita je projevem několika dějů vyvolaných: přítomností izomorfně se vyskytujících kationtů v kalcitu, přítomností doprovodných chemicky a mineralogicky odlišných příměsí, poruchami lomových štěp-

ných a krystalových ploch, hran a rohů, poruchami krystalových mřížek všech přítomných útvarů.

Tepelná nestálost částicových karbonátových plniv, pigmentů nebo nastavovadel je při jejich míchání a homogenizaci s organickými polymerními matricemi zcela nežádoucí, neboť následkem hlavně mechanochemické energie mohou teploty v centrech lokálního přehřívání krátkodobě vystoupit až na 400 až 450 °C. To se projeví nejen fyzikálně, vznikem mikrobublin uvolňujících a narušujících mezifázová rozhraní plnivo-matrice a podobně, ale i chemicky, například po interakci uvolněných zplodin se stopami vody a ionizaci vzniklých, zpravidla kyselých sloučenin.

Systematické studium částicových karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel ukázalo, že jejich tepelná nestálost, projevující se výrazným vznikem plyných a těkavých zplodin právě v oblastech teplot příprav a zpracování organických kompozitů, to je v rozsahu 150 až 450 °C, je prakticky zcela odstranitelná.

Předmětem vynálezu je způsob stabilizace karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel s rozměrem částic menším než 100 μm , při kterém se práškový karbonát zahřívá alespoň 30 minut na teplotu 200 až 500 °C v inertní atmosféře. A poněvadž je nestabilita karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel souhrnným projevem nejméně tří faktorů - izomorfního zastoupení kationtů v karbonátové mřížce - přítomností doprovodných minerálů a hornin nekarbonátové povahy - poruch lomových, štěpných a krystalových ploch, hran a rohů včetně defektů krystalových mřížek, nelze žádnou jednotlivou chemickou nebo fyzikální analýzou plniva spolehlivě postihnout jeho chování při vyšších teplotách očekávaných v procesech přípravy a zpracování.

Proto je k posouzení účinnosti tepelné pasivace nejvýhodnější použít způsobu zhodnocení karbonátového plniva tepelnou analýzou podle ČSN 408 220 070 založeného na sledování elektrické vodivosti plyných, teplem uvolněných a ve vodě pohlcených těkavých složek.

Na obrázku 1 jsou příklady takovýchto hodnotících křivek, získaných tepelnou analýzou typicky "špatného" plniva, charakterizovaného v příkladech 1 a 2 a křivky téhož plniva, upraveného postupem podle tohoto vynálezu a charakterizovaného v příkladech 3 a 4.

Na obrázku 2 jsou příklady hodnotících křivek z typicky "vyhovujícího" plniva, charakterizovaného v příkladech 5 a 6 a křivky téhož plniva po úpravě dle této přihlášky vynálezu, charakterizovaného v příkladech 7 a 8.

Pro úplnost jsou na obrázku 2 uvedeny i hodnotící křivky vápence syntetického, sráženého, před tepelnou úpravou dle příkladu 9 a po tepelné adjustaci podle příkladu 10. Stejně tak jsou na obrázku 3 hodnotící křivky dolomit - dle příkladů 11 a 12 - a hodnotící křivky uhličitanu hořečnatého dle příkladů 13 a 14.

Číslo křivek na obrázcích odpovídají číslům příkladů. Osa x je teplota v $^{\circ}\text{C}$, osa y je vodivost v μS .

Tepelnou nestálost sloučenin s převážně iontovou strukturou, kam karbonáty a většina doprovodných minerálních nečistot náleží, lze vysvětlit s pomocí teorie polarizace a kontrapolarizace iontů.

Za laboratorních podmínek je rovnováha reakční zplodiny karbonát $\rightarrow$ posunuta zcela ve prospěch výchozího karbonátu a teprve s rostoucí teplotou se posouvá vpravo. Je známo, že vedle teplotního faktoru, ovlivňujícího rovnováhu a tím i molární koncentraci respektive tlak kysličníku uhličitého, je to povaha příslušného kationtu v mřížce, to znamená jeho velikost, náboj, elektronová konfigurace a z toho vyplývající vlivy na sousedící CO_3^{2-} anionty, které společně s poruchami krystalových ploch a mřížek a poruchami lomových a štěpných ploch, hran a rohů určují tepelnou stabilitu karbonátů.

Pro jednotlivé karbonáty dvojvalných kationtů platí tato posloupnost tepelné stability:



Směsné krystaly se chovají podobně, přičemž určujícím činitelem je druh a poměr izomorfne se vyskytujícího kationtu k vápníku.

Tepelnou nestabilitu vápenců, které vždy obsahují širší anebo užší spektrum jiných minerálů nebo hornin, lze potom vysvětlit zcela obdobně.

Z doprovodných minerálů vápenců to bývají nejčastěji epidoty, spinely, chlority, olivíny, hadce a podobně, obsahující proměnlivá množství železa, hořčíku, manganu, mědi, zinku a podobně, které se rovněž při zvýšených teplotách polarizačně uplatňují.

Naprostá většina přírodních vápenců vykazuje v projevu tepelné nestability sledovaném tepelnou analýzou výrazná maxima, která leží v rozsahu teplot 300 až 450 °C. Tato maxima se při dalším opakovaném ohřevu, vedeném ve stejném rozsahu teplot již prakticky nevyskytují a množství uvolněných plynů konverguje k hodnotě, která odpovídá rovnovážné tenzi kysličníku uhlíčitého čistého kalcitu při použité teplotě. A poněvadž je kalcit z karbonátů dvojvalných kationtů tepelně nejstabilnější, lze využít takového vápence, jehož charakteristika spadá do jakostní třídy II až III ČSN 721217 a který po tepelné úpravě dle tohoto vynálezu poskytne produkt spolehlivě použitelný pro kompozitní plniva, pigmenty nebo nastavovadla s tím, že množství plynných a těkavých produktů uvolňovaných při jeho tepelném namáhání v rozsahu teplot 150 až 500 °C nevykáže jinak obvyklé maximum a nepřevyší hranici, která odpovídá rovnovážné tenzi kalcitového kysličníku uhlíčitého vyvolané použitou teplotou.

Eliminaci tepelné nestálosti karbonátových plniv, pigmentů nebo nastavovadel, projevující se uvolňováním plynných a těkavých složek již při teplotách vyšších než 150 °C a vykazující maxima tohoto uvolňování v rozsahu teplot 300 až 450 °C, je pak možno ve smyslu tohoto vynálezu nejlépe provést zahrátím karbonátového materiálu na teplotu 200 až 500 °C, nejlépe na teplotu, která převyšuje o 50 až 100 °C maximum vývoje těkavých plynů a nebo na teplotu o 100 až 200 °C vyšší než je teplota potřebná k přípravě a zpracování směsi plniva, nastavovadla nebo pigmentu s organickou matricí. Ohřev musí být veden tak, aby ke každé částici karbonátového materiálu byl zajištěn transport tepelné energie v takovém množství, které zaručuje rychlé, prakticky okamžité ustavení tepelné rovnováhy na požadovaném stupni ohřevu. Přitom je třeba zajistit dokonalou inertizaci karbonátového materiálu včetně jeho ochrany před nežádoucí interakcí se spaliny nebo produkty zdroje tepla a před kontaminací nečistotami, jejichž zdrojem je zařízení použité k ohřevu.

Ohřev musí být veden tak, aby veškeré teplo uvolněné plynné a těkavé produkty desorbovaly s povrchu částic co nejrychleji. Ohřev je veden za normálního anebo sníženého tlaku v prostředí nosných plynů tvořících pecní atmosféru, například dusíku, argonu, helia, vodíku anebo vzduchu, případně kyslíku, čištěných a sušených tak, aby nedošlo ke kontaminaci karbonátových materiálů nečistotami z těchto plynů. Použití kysličníku uhličitého jako nosného plynu je nevhodné, neboť nepříznivě ovlivňuje ustavení rozkladné rovnováhy karbonátů a znemožňuje kontrolu s pomocí tepelné analýzy s vodivostní indikací.

Množství a rychlost použitých plynů, pokud nejsou přehřívány, je nutno volit tak, aby nebyla porušena homogenita teplotního pole upravovaného materiálu a zajištěna maximální rychlost odvodu plynných a těkavých reakčních zplodin. Při běžně používaných polydisperzitách 0,1 až 10 μm s maximem částic v oblastech 5 až 50 μm a rychlostech ohřevu 5 až 70 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nejlépe 10 až 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, leží použitelná rychlost plynu v rozsahu 5 až 50 ml za minutu pro 1 g materiálu, nejlépe 10 až 30 ml/min x g.

Ohřev^{em} vedeným za shora uvedených podmínek se veškeré anomálie, způsobené izomorfním zastoupením Ca^{2+} kationtu v kalcitu jinými dvojjaznými kationty, například Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , případně Sr^{2+} anebo Pb^{2+} , přítomností anizominerálních nečistot včetně jejich kationtů, poruchami krystalových, lomových a štěpných ploch, hran a rohů spolu s poruchami krystalových mřížek a struktur všech přítomných materiálů a hornin, vybudí k reakcím vedoucím k uvolnění těkavých a plynných produktů nevodného a v případech uvolňování konstituční vody i vodného charakteru tak, aby při jakékoliv a kdykoliv následně vyvolané tepelné expozici již k tvorbě plynných a těkavých složek způsobené shora uvedenými příčinami nedošlo a množství těkavých složek odpovídalo pouze tenzi kalcitového kysličníku uhličitého při dané teplotě.

Není-li bezprostředně po ohřevu prováděna povrchová úprava materiálu, ať již hydrofobizačními činidly anebo jinými prostředky, je nutné, aby tepelně upravený materiál byl v případě skladování chráněn před kontaminací složkami vzdušné atmosféry, zvláště vlhkosti, kysličníku uhličitého, siřičitého, sírového, amoniaku a podobně vhodnými obaly, například uzavřením

do plastových pytlů, což omezuje nežádoucí reakce vedoucí k tvorbě labilních hydrogenkarbonátů.

K ohřevu lze použít běžných technologických způsobů nebo postupů, které zajišťují dosažení shora uvedených podmínek a faktorů, nejlépe fluidního procesu za použití dusíku anebo vzduchu tvořícího pecní a transportní atmosféru. Stejně dobře lze pracovat v rotačních, žlabových anebo jinak řešených pecích nebo sušárnách, opět s použitím nosných plynů zajišťujících odvod těkavých zplodin reakce.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nijak nevymezují ani neomezují. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou, pokud není uvedeno jinak, hmotnostní.

Příklad 1

Vápenec z lokality Bohdaneč obsahující podle analýzy 25 % nerozpustného podílu (15 % HCl), v rozpustné fázi 980 ppm Fe, 350 ppm Mn a 9 ppm Cu, mletý a tříděný na distribuci velikosti částic (Coulter Counter): 6 % pod $2\text{ }\mu\text{m}$, 50 % pod $10\text{ }\mu\text{m}$, 70 % pod $15\text{ }\mu\text{m}$ a 85 % pod $20\text{ }\mu\text{m}$; střední velikost při 50 % $10\text{ }\mu\text{m}$.
Vápenec byl tepelně analyzován postupem popsáním v ČS. A08.220 070 za těchto podmínek: navážka 100 mg, rychlost ohřevu $20\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$; horní mez ohřevu $450\text{ }^{\circ}\text{C}$; rychlost deionizované vody 1 ml/min. ; nosný plyn argon 20 ml/min. ; citlivost konduktometru $1,5\text{ }\mu\text{S}$.
Vodivostní křivka, která charakterizuje okamžitou rychlost uvolňování plynných a těkavých produktů v závislosti na teplotě je na obrázku 1.

Příklad 2

Vápenec z lokality Na Pomezí obsahující podle analýzy 7 % nerozpustného podílu (15 % HCl), 0,7 % celkového železa (Fe_2O_3), 52,5 % CaO a 0,80 % MgO; mletý a vytríděný sítím $0,05\text{ mm}$.
Podsítná část byla analyzována stejnou metodou jako v příkladu 1 za těchto podmínek: navážka 100 mg; rychlost ohřevu $40\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$, vedená do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ s následující patnáctiminutovou výdrží při této teplotě; rychlost DEIO vody $1,5\text{ ml/min.}$; nosný plyn vzduch (čištěný od stop CO_2) v množství 25 ml/min. ; citlivost konduktometru $1,5\text{ S}$.
Vodivostní křivka, získaná za těchto podmínek, je vynesena ve stejných souřadnicích rovněž na obrázku 1.

Příklad 3

1 g vápence z příkladu 1 byl ve skleněné trubici a v proudě dusíku v množství 15 ml/min. vyhřát v laboratorní elektrické pídce během 15 min. na teplotu 450 °C a udržován na této teplotě 15 minut. Po vychladnutí pod dusíkem byl takto upravený vzorek tepelně analyzován za stejných podmínek jako v příkladu 1. Příslušná vodivostní křivka, charakterizující rychlost tvorby plyných a těkavých zplodin v závislosti na teplotě je vyznačena na obrázku 1.

Příklad 4

1 g vápence z příkladu 2 byl tepelně upraven stejným způsobem a za stejných podmínek jako vzorek z příkladu 3, pouze místo dusíku byl použit argon v množství 25 ml/min. Po vychladnutí v laboratorní atmosféře byl takto upravený vzorek tepelně analyzován za stejných podmínek jako v příkladu 2. Získaná vodivostní křivka je rovněž zakreslena na obrázku 1.

Příklad 5

Vápenec z lokality Čertovy Schody, obsahující podle analýzy 4,9 % nerozpustného podílu (15 % HCl); v rozpustné fázi 93 ppm Fe a 59 ppm Mn, mletý a tříděný na polydisperzitu (Coulter Counter): 0,2 % pod 2 μm ; 58 % pod 10 μm ; 77 % pod 15 μm ; 91 % pod 20 μm ; střední velikost částic při 50 % 9 μm , byl tepelně analyzován stejnou metodou jako v příkladu 1 za těchto podmínek: navážka 75 mg; rychlost ohřevu 15 °C/min.; DEIO voda 1,5 ml/min.; nosný plyn argon 15 ml/min.; citlivost konduktometru 1,5 μS . Vodivostní křivka, získaná za těchto podmínek a vyjadřující tutéž funkční závislost jako v příkladech předchozích, je vyznačena na obrázku 2.

Příklad 6

Mikromletý vápenec DURCAL 2, dodavatel OMYA Francie, deklarovaný jako vápencové plnivo byl tepelně analyzován za stejných podmínek a stejným způsobem jako vápenec v příkladu 5. Odpovídající vodivostní křivka je zakreslena na obrázku 2.

Příklad 7

5 g vápence z příkladu 5 bylo zahříváno v laboratorní elektrické kelímkové pídce při teplotě $380^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ v porcelánovém kelímku a v proudu vzduchu čištěného od CO_2 a přiváděného do pícky rychlostí 5 ml/min.; doba ohřevu byla 20 minut od dosažení teploty 380°C . Po zchladnutí v pídce pod proudem stejného množství vzduchu byl takto upravený vzorek tepelně analyzován za podmínek popsanych v příkladu 5. Odpovídající křivka elektrické vodivosti uvolněných a ve vodě pohlcených složek v závislosti na teplotě je uvedena na obrázku 2.

Příklad 8

5 g vápence z příkladu 6 bylo tepelně upraveno v laboratorní elektrické kelímkové pídce při teplotě $350^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ v porcelánovém kelímku a v proudu helia, přiváděného do pícky rychlostí 10 ml/min. zahříváním po dobu 15 minut od dosažení teploty 350°C . Po ochlazení v laboratorní atmosféře byl takto upravený vápenec tepelně analyzován za podmínek popsanych v příkladu 5. Příslušná vodivostní křivka je uvedena na obrázku 2.

Příklad 9

100 mg syntetického, sráženého a práškovitého CaCO_3 , ozn. TONASO-Neštěmice bez bližší specifikace a analýzy bylo tepelně analyzováno stejným postupem jako v příkladu 1. Příslušná vodivostní křivka vyjadřující rychlost vývoje těkavých složek v závislosti na teplotě je uvedena na obrázku 2.

Příklad 10

3 g CaCO_3 z příkladu 9 byly stejným způsobem tepelně zpracovány a ochlazeny jako materiál popsáný v příkladu 8. Takto upravený uhličitán vápenatý byl tepelně analyzován za stejných podmínek, které jsou popsány v příkladu 9. Odpovídající vodivostní křivka je na obrázku 2.

Příklad 11

Dolomit, obsahující vápník a hořčík v molárním poměru 1:1, celkové železo (Fe_2O_3) v množství 0,24 % a nerozpustný zbytek

v 15 % HCl 0,61 %, vytržiděný na střední velikost částic při 50 % 9 μ m (Coulter Counter) byl tepelně analyzován jako v příkladu 1 za těchto podmínek: návážka 100 mg; rychlost ohřevu 40 °C/min., vedená do 450 °C; rychlost DEIO vody 1,2 ml/min.; nosný plyn argon v množství 25 ml/min.; citlivost konduktometru 1,5 μ S. Získaná vodivostní křivka je na obrázku 3.

Příklad 12

Vzorek dolomitu z příkladu 11 byl po tam popsané tepelné analýze ponechán v reakční trubici pod nezměněným proudem argonu do vychladnutí na laboratorní teplotu. Poté byl znovu tepelně analyzován postupem, popsaným v příkladu 1. Vodivostní křivka této druhé analýzy je opět na obrázku 3.

Příklad 13

MgCO₃ ozn. APOLDA, lékopisný, práškovitý výrobek LACHEMA, n.p. Brno byl bez jakékoliv úpravy tepelně analyzován stejným postupem a za stejných podmínek jako dolomit v příkladu 11. Nalezená vodivostní křivka je na obrázku 3.

Příklad 14

Vzorek MgCO₃ z příkladu 13 byl po tam popsané analýze zpracován a analyzován za stejných podmínek a při dodržení stejného postupu jako dolomit v příkladu 12. Příslušná vodivostní křivka je rovněž na obrázku 3.

Příklad 15

Ze směsi 65 g vysokohustotního práškového polyetylenu o indexu toku 0,1 a 35 g vápencového plniva z lokality Na Po-
mezi z příkladu 2 byl zahříváním při 250 °C na laboratorním
hnětiči připraven kompozit, jehož struna vytlačovaná při teplotě 280 °C vykazala na lomové ploše, pozorované pod mikroskopem, bubliny, jejichž množství odpovídá 30 až 40 % celkové lomové plochy.

Příklad 16

Ze směsi 60 % vysokohustotního polyetylenu o indexu toku

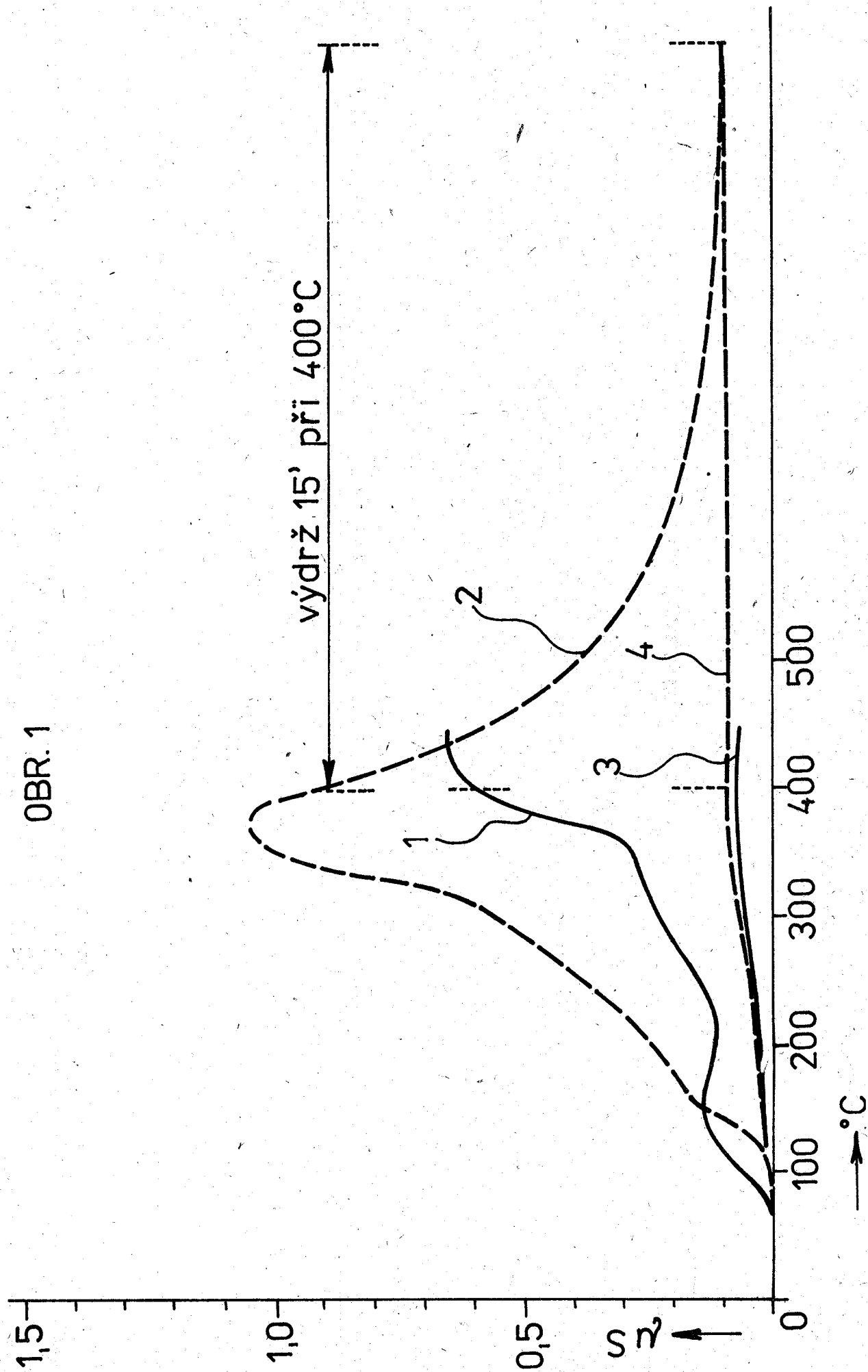
0,1 a 40 % vápencového plniva z příkladu 11, ale upraveného tepelnou adjustací podle příkladu 7, byl hnětením při 250 °C na laboratorním hnětiči připraven kompozit, jehož struna, vytlačená při teplotě 280 °C vykazala na lomové ploše, pozorované pod mikroskopem zcela zanedbatelné množství bublin, představující méně než 1 % celkové lomové plochy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

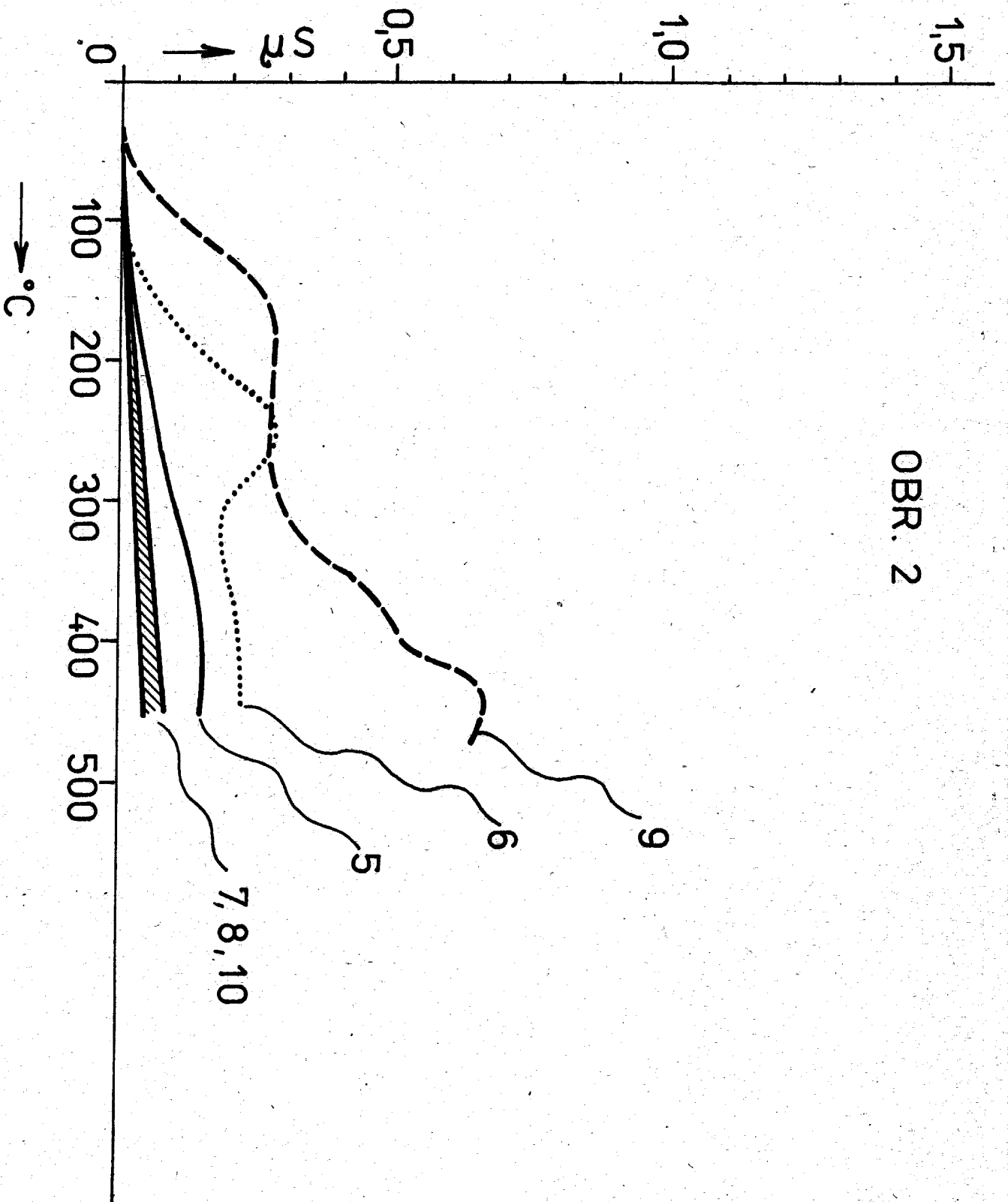
Způsob stabilizace karbonátových plniv, pigmentů a nastavovadel s rozměrem částic menším než $100\text{ }\mu\text{m}$, vyznačený tím, že práškový karbonát se zahřívá alespoň 30 minut na teplotu 200 až 500 °C v inertní atmosféře.

3 výkresy

OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3

