



Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s.

Hněvkovského 65

617 00 Brno

Česká Republika

MOŽNOSTI ELIMINACE NEGATIVNÍHO VLIVU P_2O_5 NA TVORBU PORTLANDSKÉHO SLÍNKU

Theodor Staněk, Petr Sulovský

RNDr. Theodor Staněk, Ph.D., RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

www.vustah.cz

e-mail: stanek@vustah.cz, petr@sulovsky.com

ÚVOD



VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

- | Charakter procesu výroby cementu umožňuje zúžitkovat různé druhotné suroviny a odpady z jiných výroby. Jedním z odpadů, které je možno likvidovat v cementářské rotační peci je masokostní moučka, odpadové tuky a jiné zpracované veterinární odpady živočišného původu (MKM)
- | Výhoda likvidace MKM při výpalu slínku - méněhodnotné alternativní palivo, účinná biologická degradaci a likvidacie škodlivých látek, popel se váže do vzniklého slínku
- | Hlavní problém - vysoký obsah P_2O_5 , zejména ve formě minerálu hydroxylapatitu - $Ca_5(PO_4)_3(OH)$
- | P_2O_5 má vliv na vlastnosti slínkové taveniny, vstupuje do slínkových minerálů a ovlivňuje fázové složení slínku a tím i kvalitu cementu
- | V cementářské praxi se doposud až na výjimky spaluje pouze takové množství, aby nedocházelo k negativnímu ovlivnění vlastností slínku, tedy do bezpečného množství kolem 0,5 max. 1 hm % P_2O_5 ve slínku, výjimečně i více (2 hm. %)

ÚVOD



VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

- I **Vliv P_2O_5 na tvorbu a fázové složení slínku**
- I **Vliv P_2O_5 v kombinaci s jinými vedlejšími oxidy na tvorbu a fázové složení slínku**
- I **Způsob a kinetika vázání popela z MKM do slínku**
- I **3 možné směry pozitivního ovlivnění negativního vlivu P_2O_5**

Příprava SM

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

I SM z běžných surovin

čistý vápenec, vápenec znečištěný SiO_2 , jílová břidlice,
Fe korekce

I Základní vlastnosti SM:

Označení	Zbytek v hm.% na sítě o velikosti otvorů v mm					Zákl. chem. parametry		
	0,045	0,063	0,090	0,125	0,200	SLP	Ms	Ma
SM-0P	34,8	25,8	17,3	7,8	2,1	98	2,3	1,7

Příprava SM

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

! Nositel P_2O_5 – jemně mletý $Ca_3(PO_4)_2$

! Skladba surovinových mouček s odstupňovaným obsahem P_2O_5 :

Označení	Obsah $Ca_3(PO_4)_2$ v hm. %	Obsah SM-0P v hm. %	Teoretický obsah P_2O_5 v hm. %
SM-0P	0	100	0
SM-0,25P	0,36	99,64	0,25
SM-0,5P	0,71	99,29	0,5
SM-0,75P	1,07	98,93	0,75
SM-1P	1,43	98,57	1
SM-2P	2,89	97,11	2
SM-3P	4,36	95,64	3
SM-4P	5,86	94,14	4
SM-5P	7,38	92,62	5

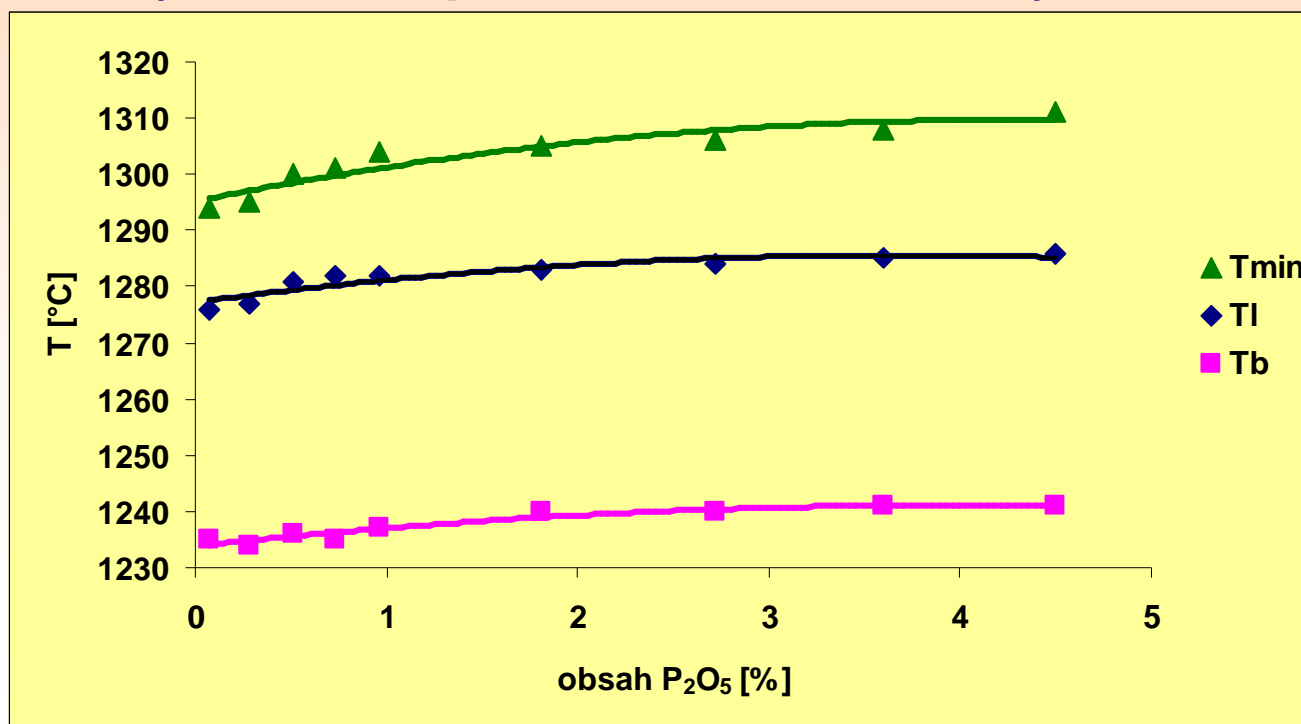
Vlastnosti SM

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

- DTA - Aparatura Netzsch STA 429, teploty 1450°C rychlost ohřevu 10°C/min
- Závislost vybraných parametrů na obsahu P_2O_5
(T_b – teplota vrcholu exotermie tvorby belitu, T_I – teplota počátku tvorby taveniny, T_{min} – teplota minima endotermie vzniku taveniny)



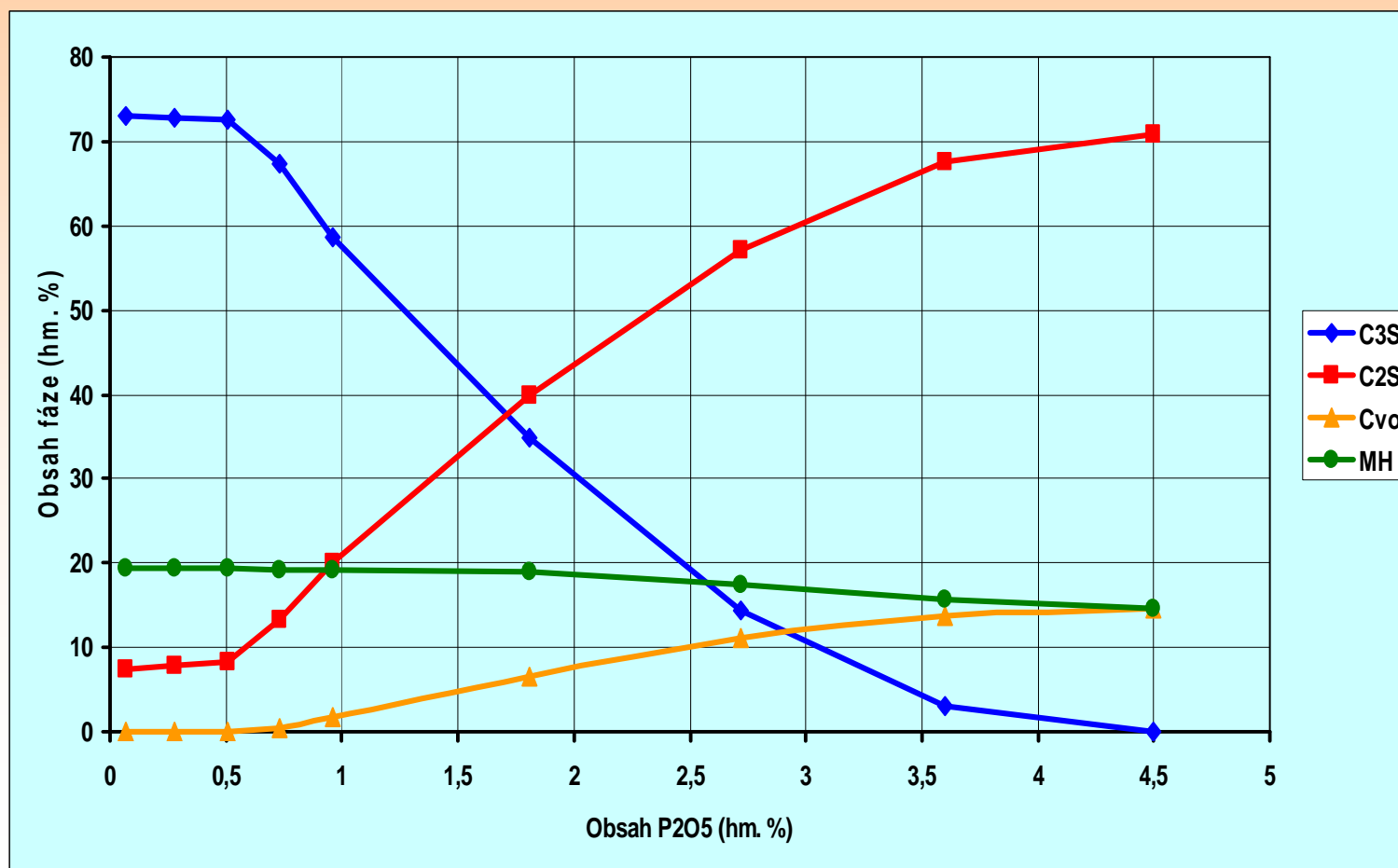
Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Grafická závislost fázového složení rovnovážně vypálených slíneků na obsahu P_2O_5

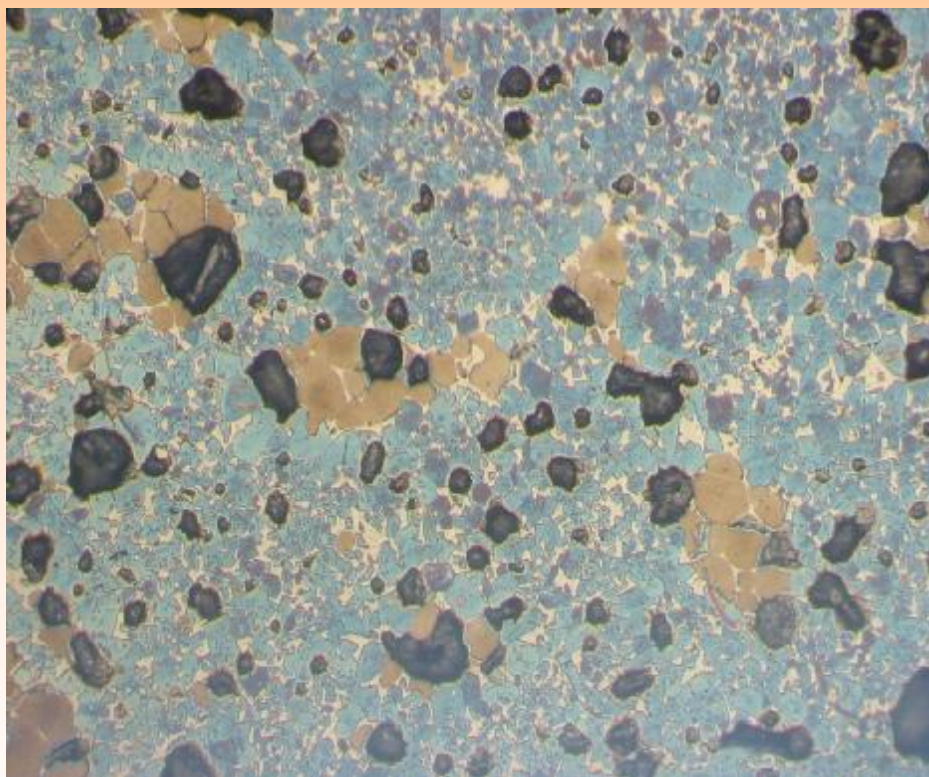


Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku

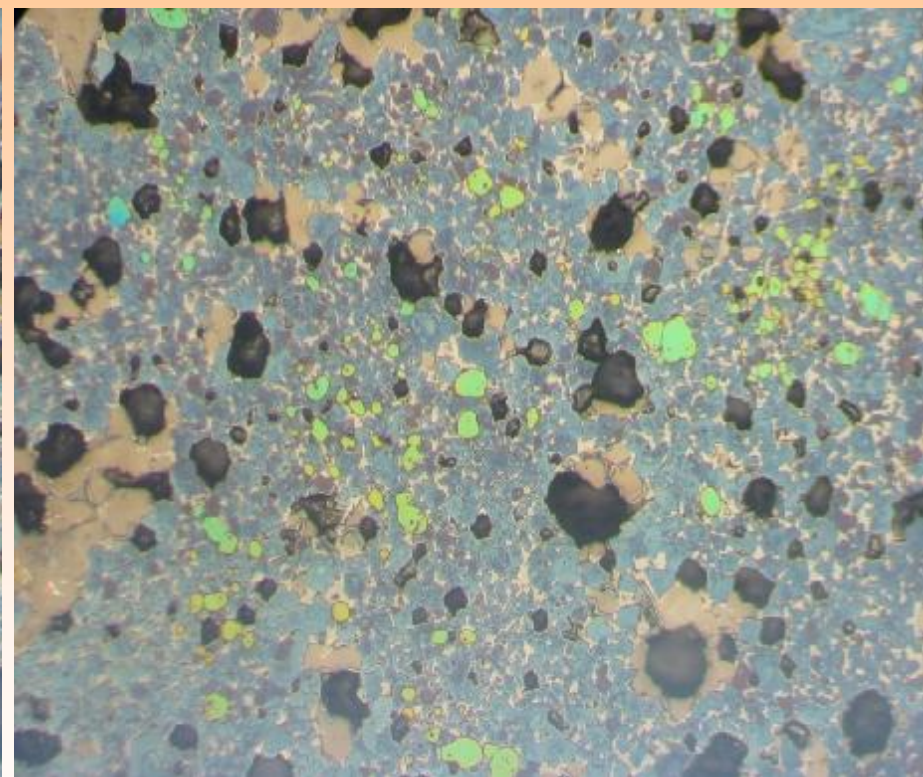
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



Slínek 0,25P (0,28 hm.%)



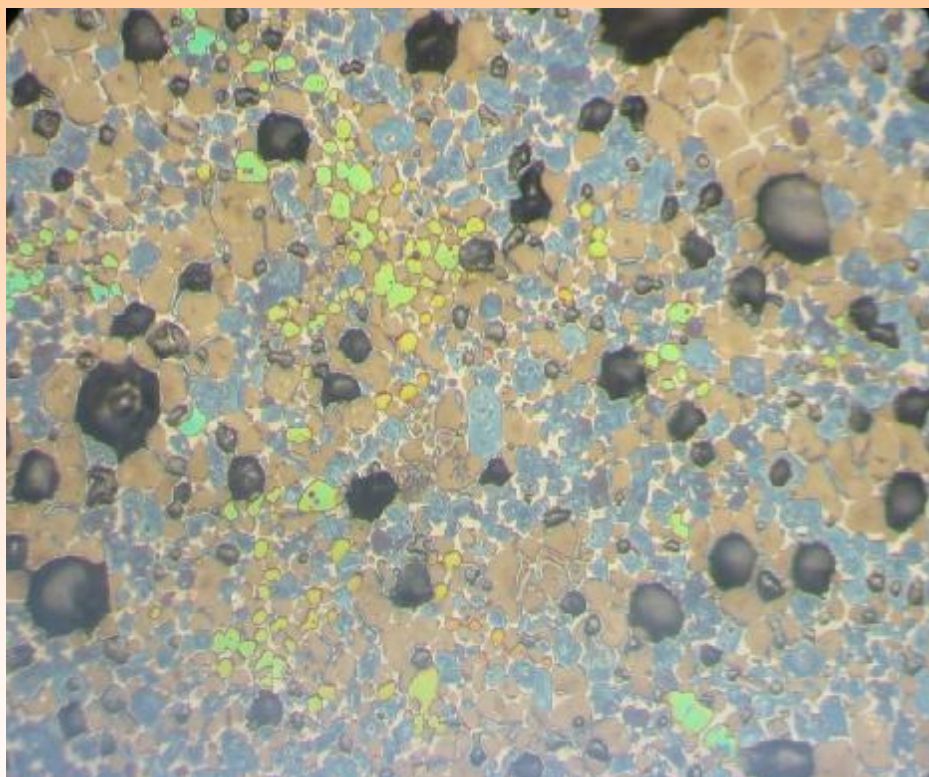
Slínek 0,75P (0,73 hm.%)

Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku

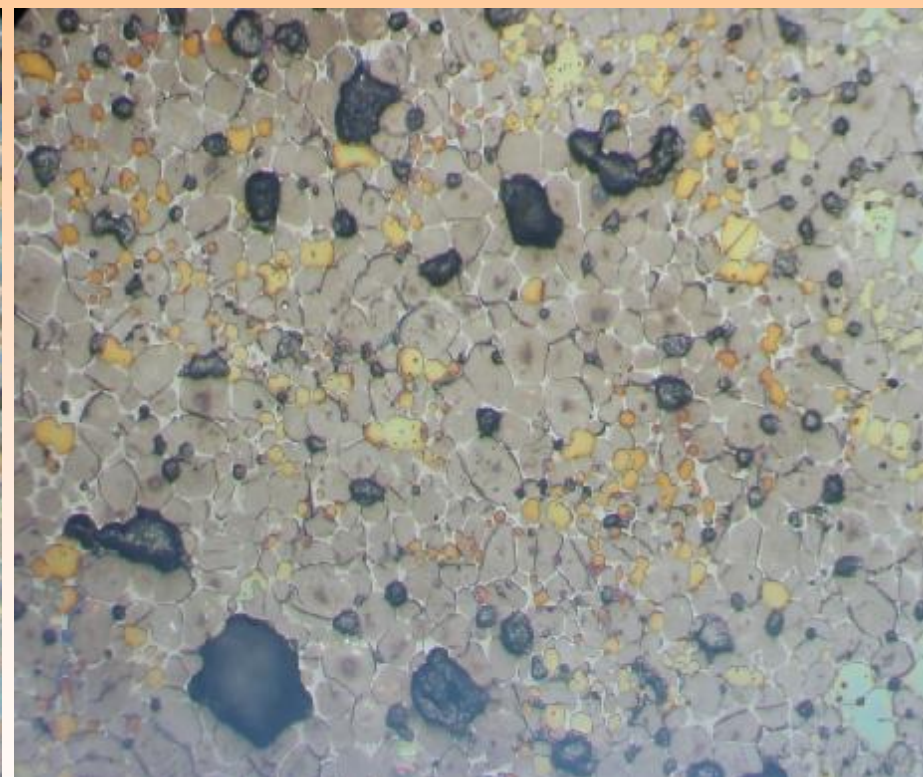
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



Slínek 2P (1,81 hm.%)



Slínek 5P (4,5 hm.%)

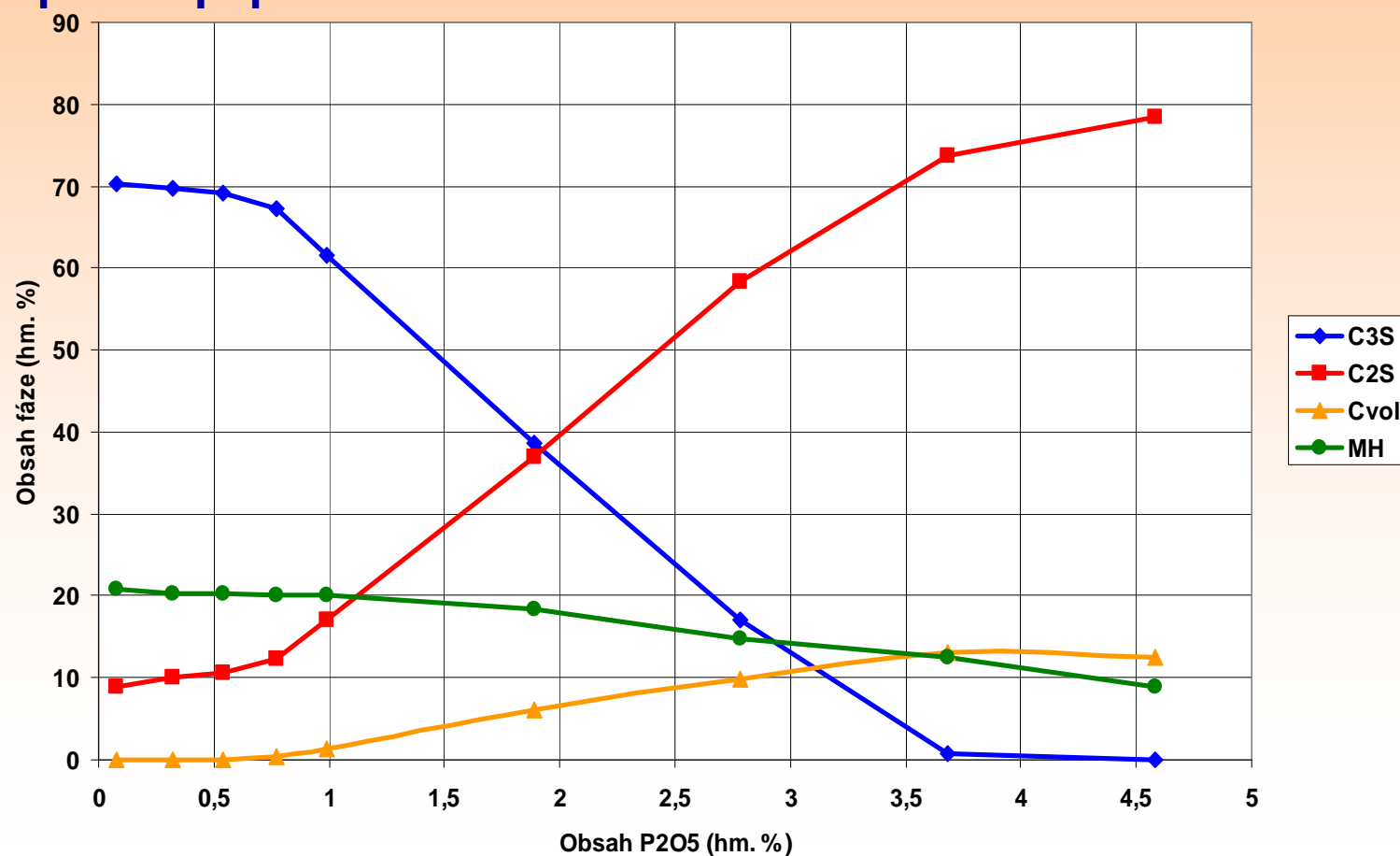
Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Grafická závislost fázového složení rovnovážně vypálených slínků na obsahu P_2O_5 při použití popela z MKM



Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku

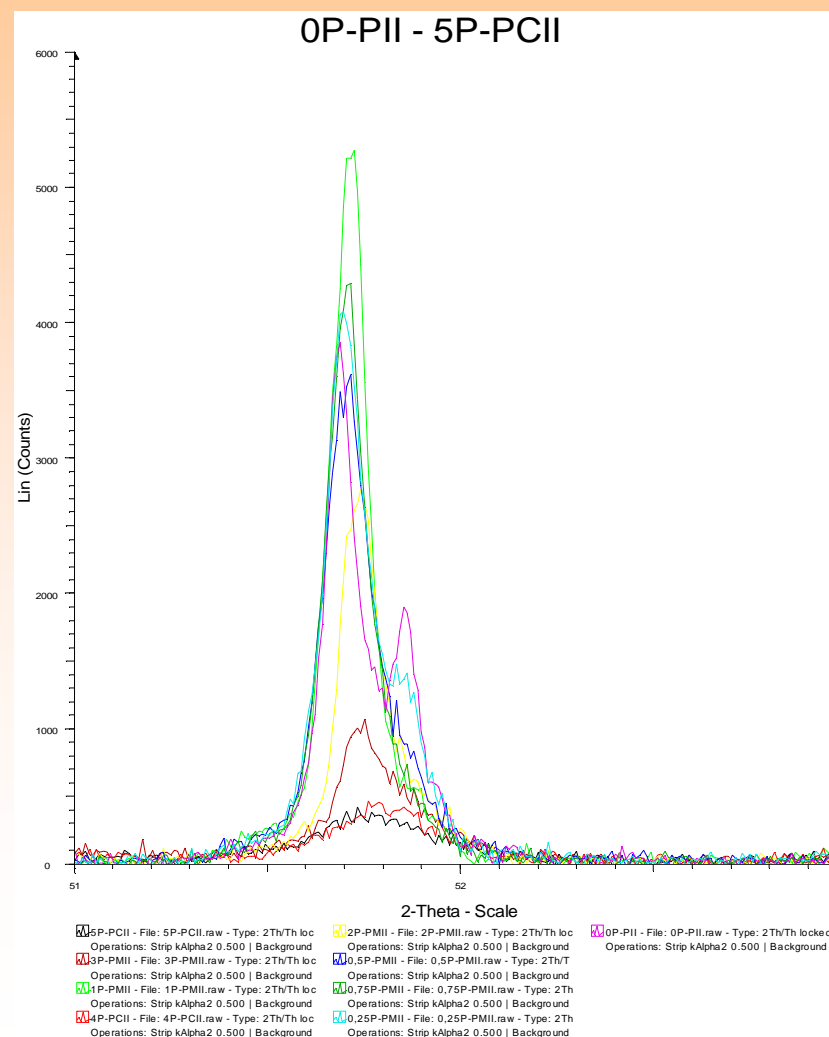
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Modifikace alitu

Označení slínku	Modifikace alitu
0P-P	M3>M1
0,25P-P	M3+M1
0,5P-P	M1>M3
0,75P-P	M1
1P-P	M1
2P-P	M1
3P-P	M1
4P-P	předpoklad M1
5P-P	Bez alitu

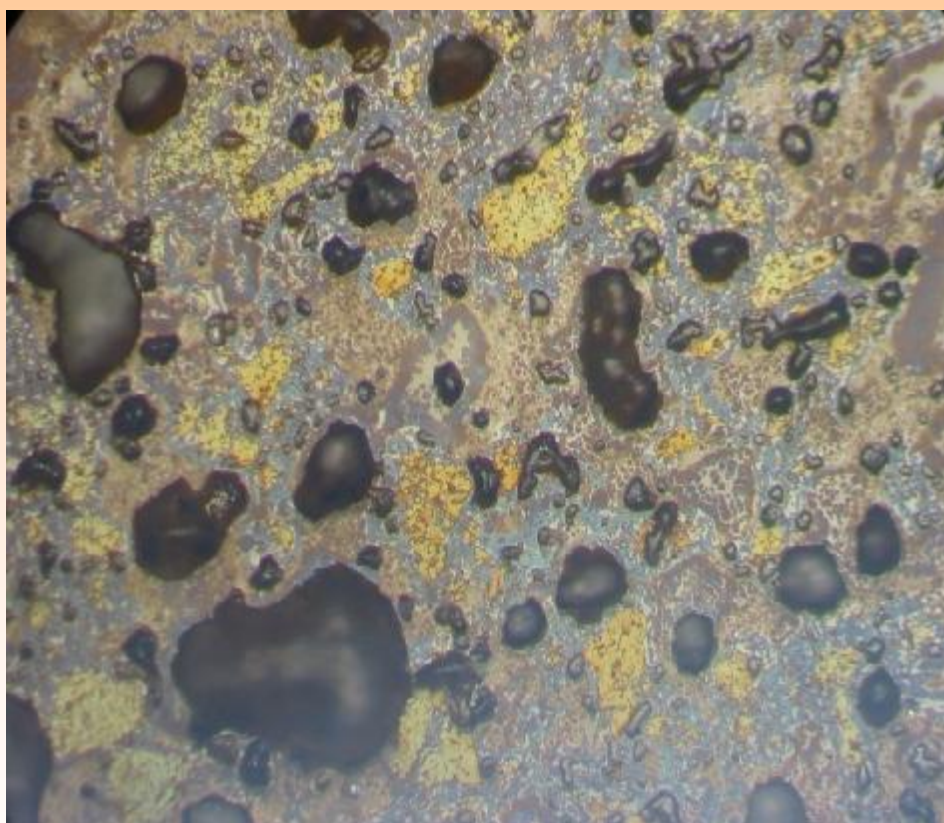


Vliv P_2O_5 na kinetiku vzniku slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

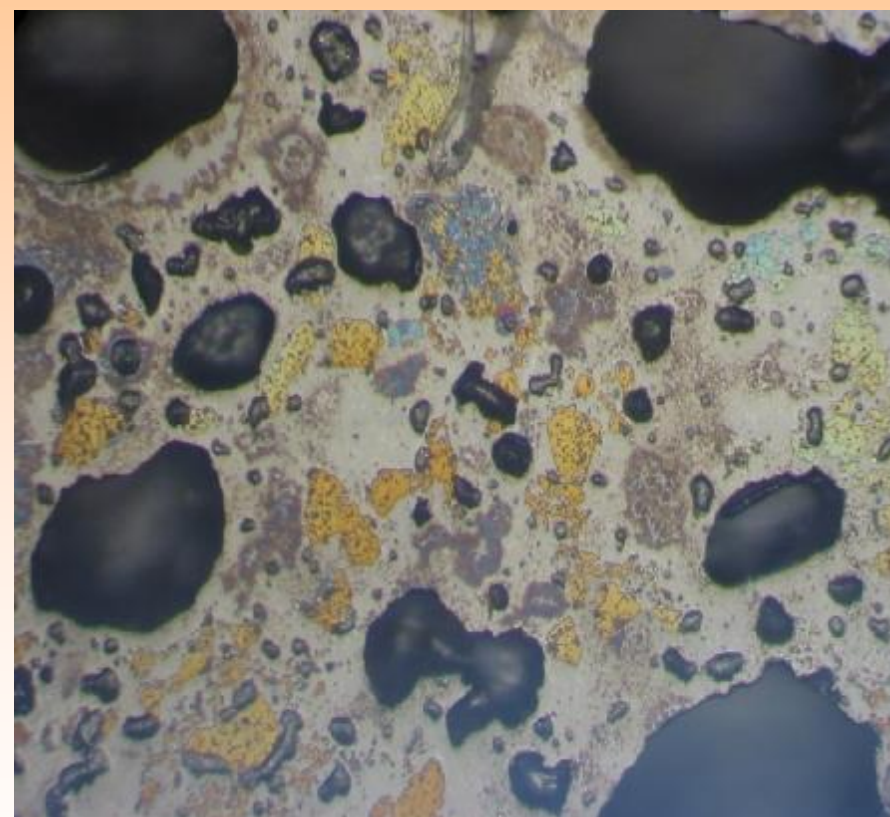
Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



0,25P – 1 min

Vysoká nukleace, alitické lemy
kolem shluků vol. CaO



3P – 1 min

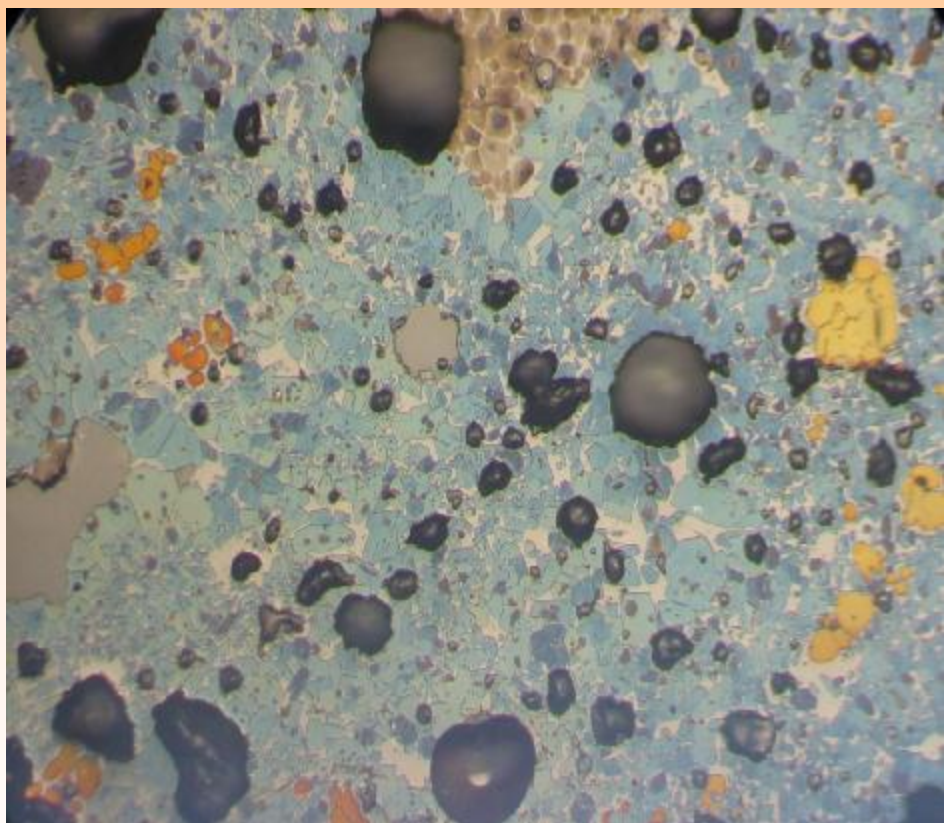
Nízká nukleace, neorientovaný
růst krystalů, uzavřeny CaO

Vliv P_2O_5 na kinetiku vzniku slínku

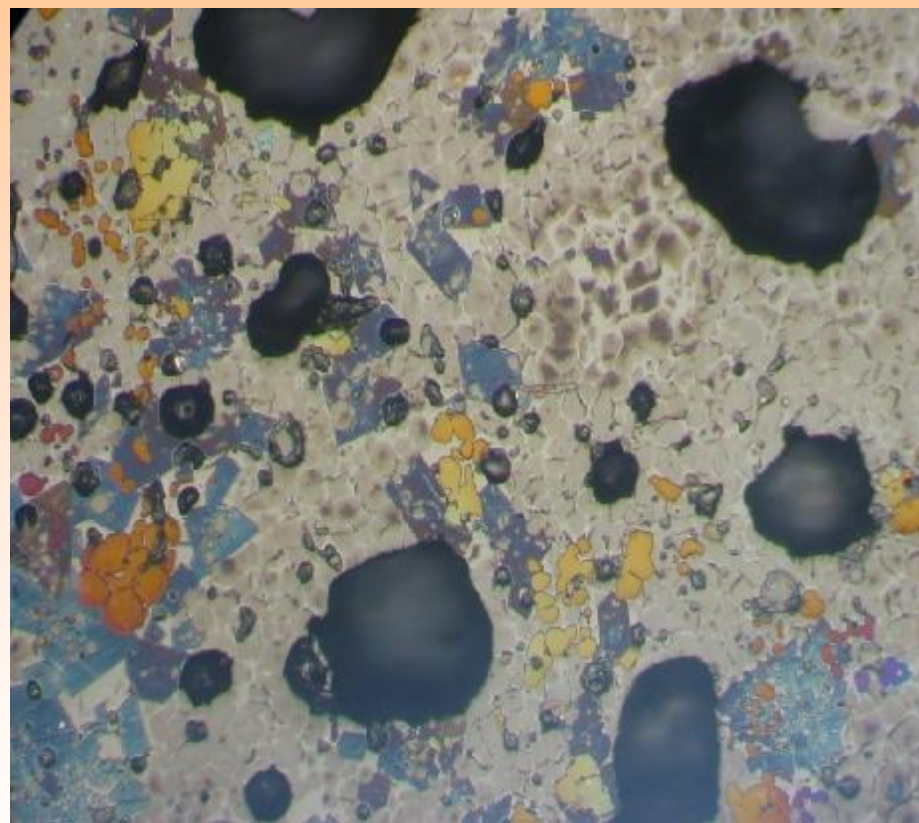
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



0,25P – 30 min



3P – 30 min

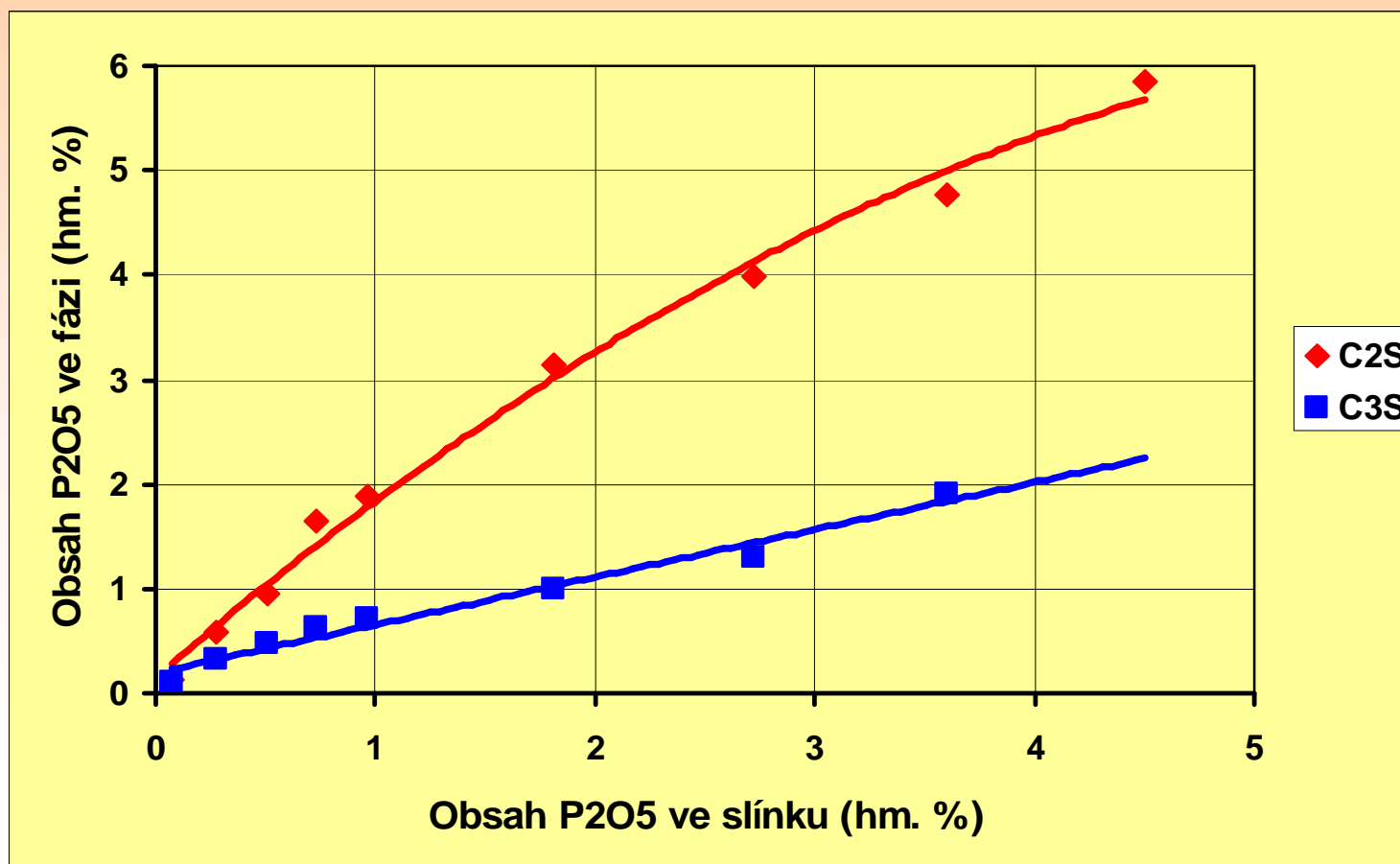
Vstup P_2O_5 do slínekových minerálů

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Obsah P_2O_5 v krystalech alitu a belitu v závislosti na celkovém obsahu P_2O_5



Vstup P_2O_5 do slínekových minerálů

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Z výsledků elektronové mikroanalýzy vyplývá:

- Se vzrůstajícím obsahem P_2O_5 ve slínku v krystalech alitu klesá obsah SiO_2 a vzrůstá obsah P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO
- Ve struktuře belitu klesá s rostoucím obsahem P_2O_5 ve slínku obsah SiO_2 , TiO_2 a MnO a vzrůstá obsah P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O a K_2O
- Všechny vedlejší oxidy kromě MgO jsou ve struktuře belitu zastoupeny v průměru ve větším množství než ve struktuře alitu

Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku bez Al_2O_3 nebo bez Fe_2O_3

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Příprava

Označení	Obsah složky v hm. %				Základní chemické parametry		
	$CaCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SLP	Ms	Ma
SM-F-0P	79,25	14,83	5,92	-	98	2,5	0,0
SM-A-0P	80,31	14,06	-	5,63	98	2,5	437,0

Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku bez Al_2O_3 nebo bez Fe_2O_3

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Skladba

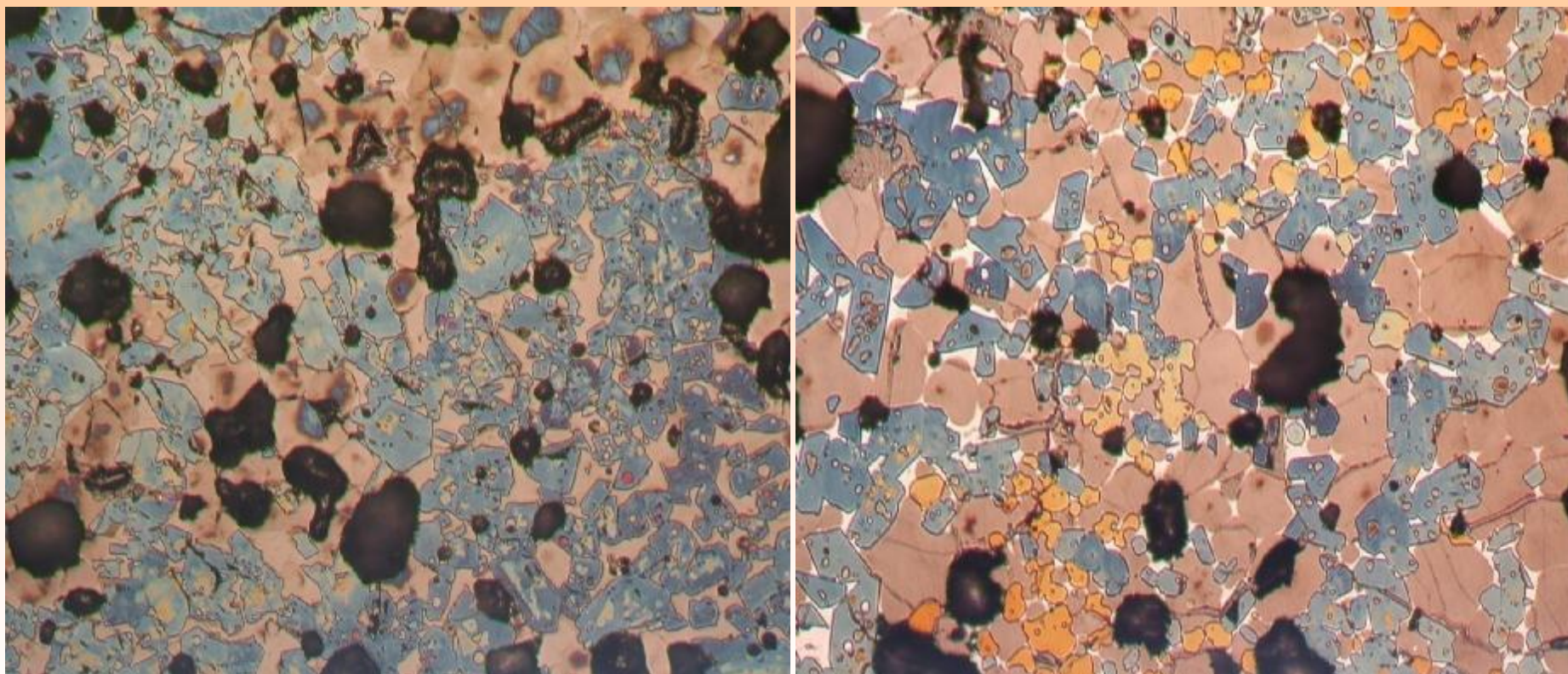
Označení	Obsah $Ca_3(PO_4)_2$	Obsah SM-F-0P	Obsah SM-A-0P	Teoretický obsah P_2O_5 ve slínku
SM-F-0P	0	100	-	0
SM-F-1P	1,43	98,57	-	1
SM-F-3P	4,36	95,64	-	3
SM-F-5P	7,38	92,62	-	5
SM-A-0P	0	-	100	0
SM-A-1P	1,43	-	98,57	1
SM-A-3P	4,36	-	95,64	3
SM-A-5P	7,38	-	92,62	5

Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku bez Al_2O_3 nebo bez Fe_2O_3

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



Slínek S-A-3P

3 hm. % P_2O_5

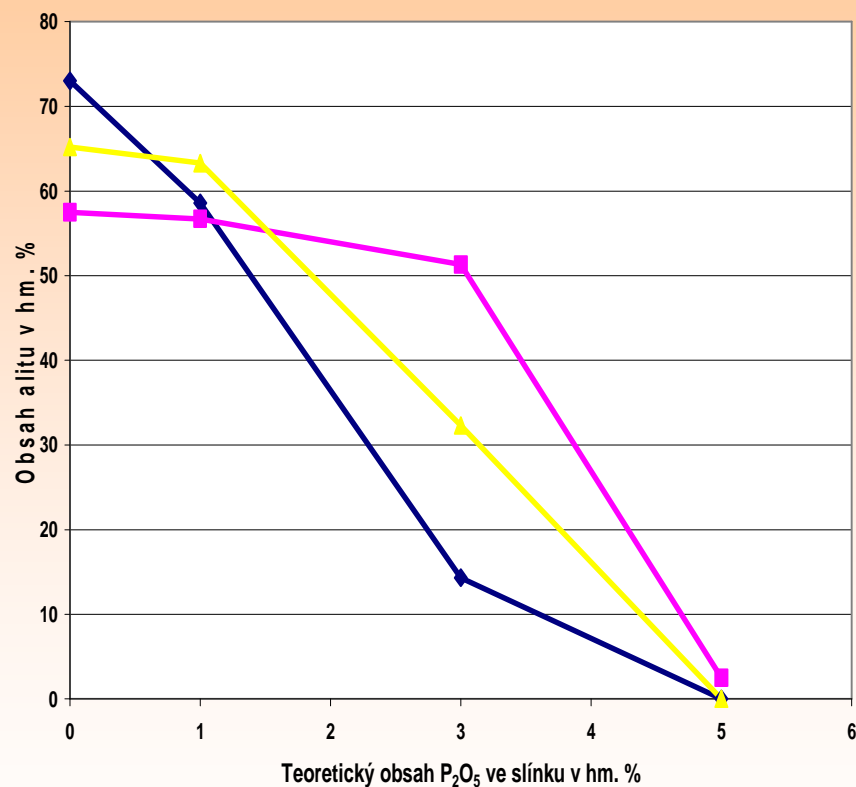
Slínek S-F-3P

Vliv P_2O_5 na fázové složení slínku bez Al_2O_3 nebo bez Fe_2O_3

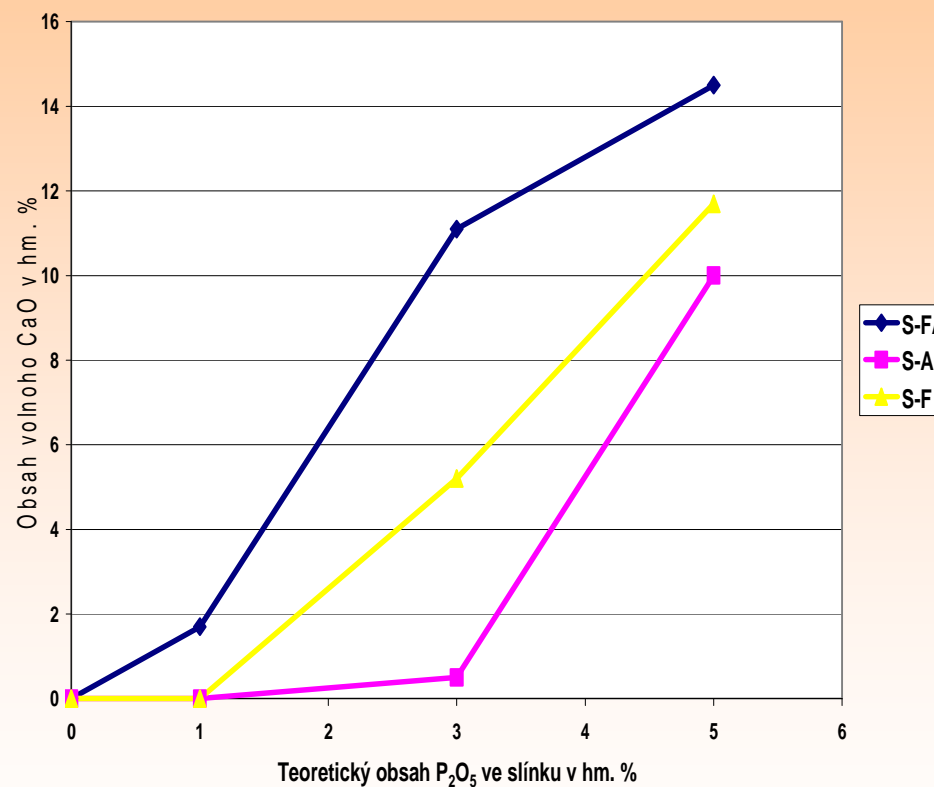
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



ALIT



VOLNÉ CaO

Kombinovaný vliv vedlejších oxidů na fázové složení

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Kombinace P_2O_5 s SO_3 , MgO , K_2O a Na_2O

1. fáze - 1 a 5 hm. % P_2O_5 + 1 a 3 hm. % další vedlejší oxid
2. fáze - 2 a 3 hm. % P_2O_5 + 2 a 3 hm. % SO_3 a MgO
3. fáze - 2 hm. % P_2O_5 + kombinace všech oxidů

- rovnovážné výpaly slínek
- stanovení fázového složení

Kombinovaný vliv vedlejších oxidů na fázové složení

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Označení	S-2P	S-2P3S	S-2P3M	S-3P	S-3P3S	S-3P3M
C ₃ S	34,8	55,1	58,7	14,3	28,6	29,7
C ₂ S	38,8	27,2	22,1	57,1	51,2	43,4
C ₃ A	8,7	5,6	5,8	7,6	4,5	6,3
C ₄ AF	10,2	9,3	10,6	9,9	6,4	11,3
Cvol	6,5	2,8	1,7	11,1	9,4	8,0
Periklas	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	1,3
C ₃ Srov	62,2	66,9	65,9	61,1	68,3	63,5
C ₂ Srov	18,9	18,2	17,7	21,4	20,8	18,9

Kombinovaný vliv vedlejších oxidů na fázové složení

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

2P3S3M , 2P3S3M1N, 2P3S3M1K, 2P3S1K, 2P3M1K, 2P3S1N, 2P3M1N, 2P3S3M1K1N

Označení	2P	2P3S3M	2P3S3M 1N	2P3S3M 1K	2P3S1K	2P3S3M 1K1N
C ₃ S	34,8	62,6	65,3	69,8	63,9	61,9
C ₂ S	38,8	18,6	15,8	11,5	18,6	16,6
C ₃ A	8,7	4,8	8,3	6,7	8,5	11,1
C ₄ AF	10,2	13,0	8,4	11,0	8,8	7,6
Cvol	6,5	0,1	1,0	0,1	0,2	1,8
Periklas	0,0	0,9	1,1	0,9	0,0	1,0
C ₃ Srov	62,2	63,0	69,5	70,2	64,7	69,5
C ₂ Srov	18,9	18,3	12,7	11,2	18,0	10,8

Kombinovaný vliv - shrnutí

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

- I **Přídavek SO_3 i MgO zlepšuje tvorbu alitu a rychlost vzniku slínku s obsahem P_2O_5 .**
- I **MgO je účinnější, protože jak je známo, podporuje nukleaci krystalů alitu a může do určité míry zastupovat CaO ve struktuře alitu.**
- I **Pozitivní působení SO_3 je překvapivé, protože tento oxid samotný způsobuje snížení nukleace krystalů alitu a podporuje tvorbu belitu a volného CaO na úkor alitu.**
- I **Nejúčinnější na potlačení negativního vlivu P_2O_5 se jeví kombinace přídatku zvýšeného obsahu MgO i SO_3 s menším podílem K_2O .**
- I **Na_2O kinetiku a tvorbu slínku spíše zhoršuje.**

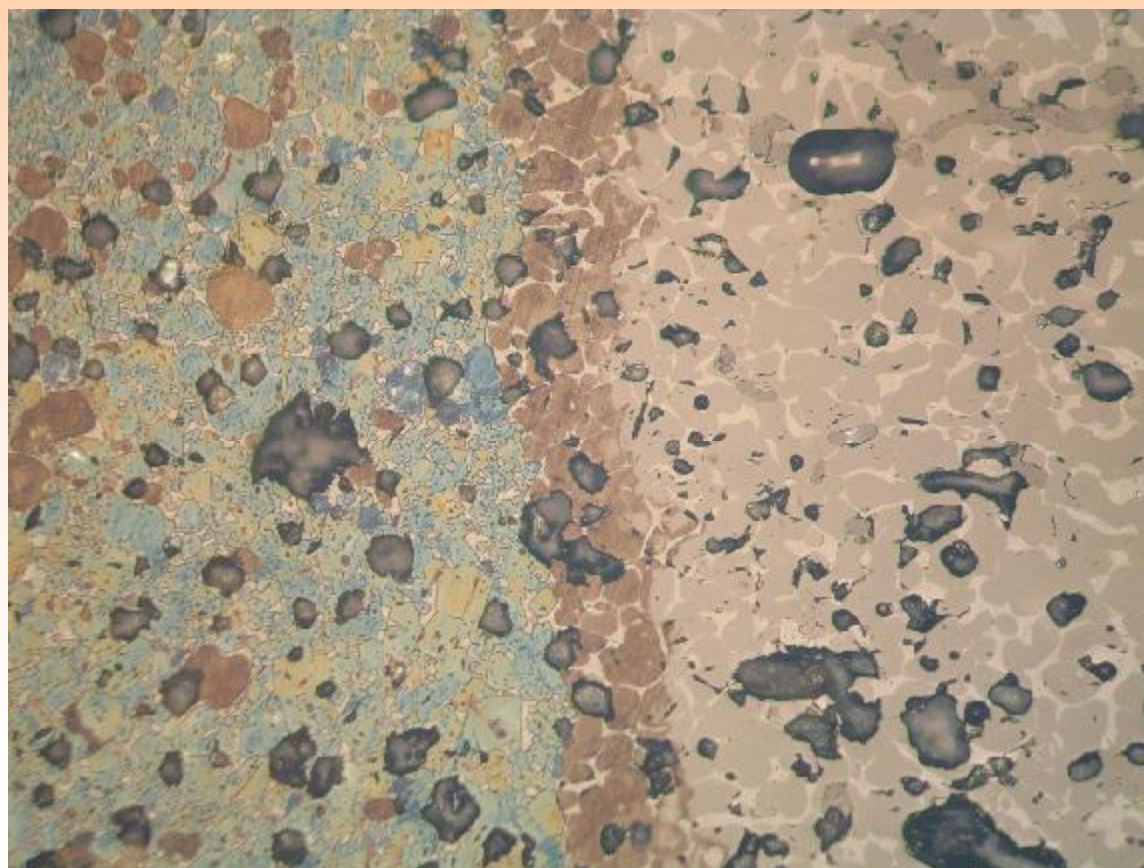
Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Sendviče slínek – popel z MKM



**Teplota výpalu
1450°C**

**Doba výpalu
1, 2 a 4 hod**

2 hod

Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

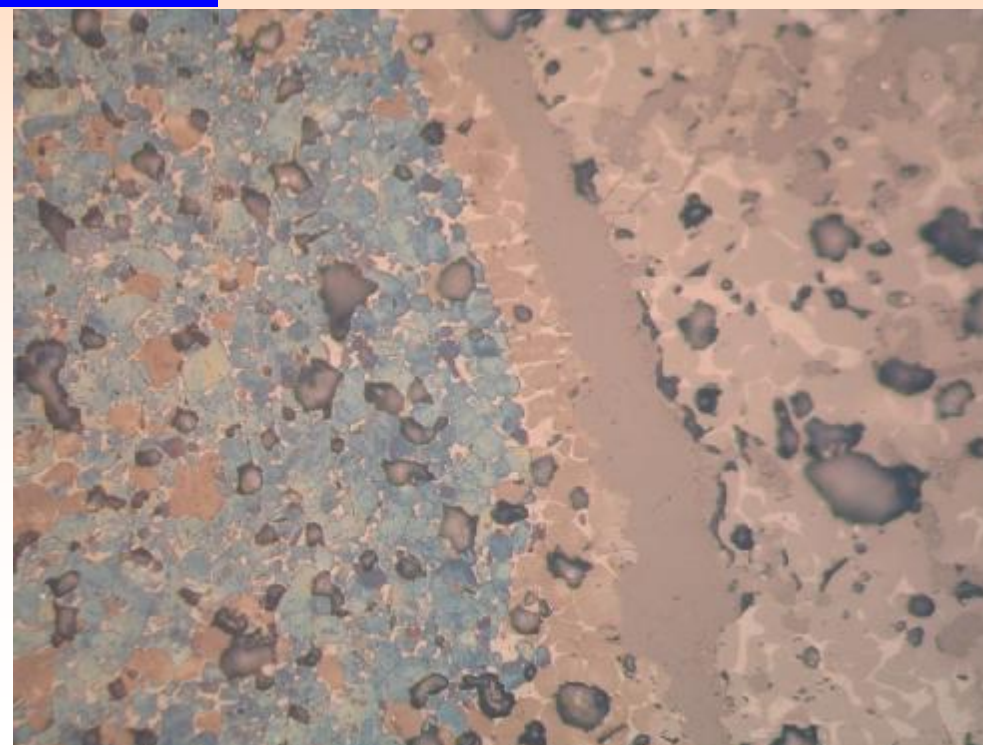
Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Šířka belitického reakčního lemu a průměrná velikost zrn belitu v lemu

Doba výpalu (hod)	1	2	4
Šířka lemu (μm)	75	110	140
Velikost bel. zrn (μm)	20	40	50

Nesoudržnost
vrstev a časté
oddělování



Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

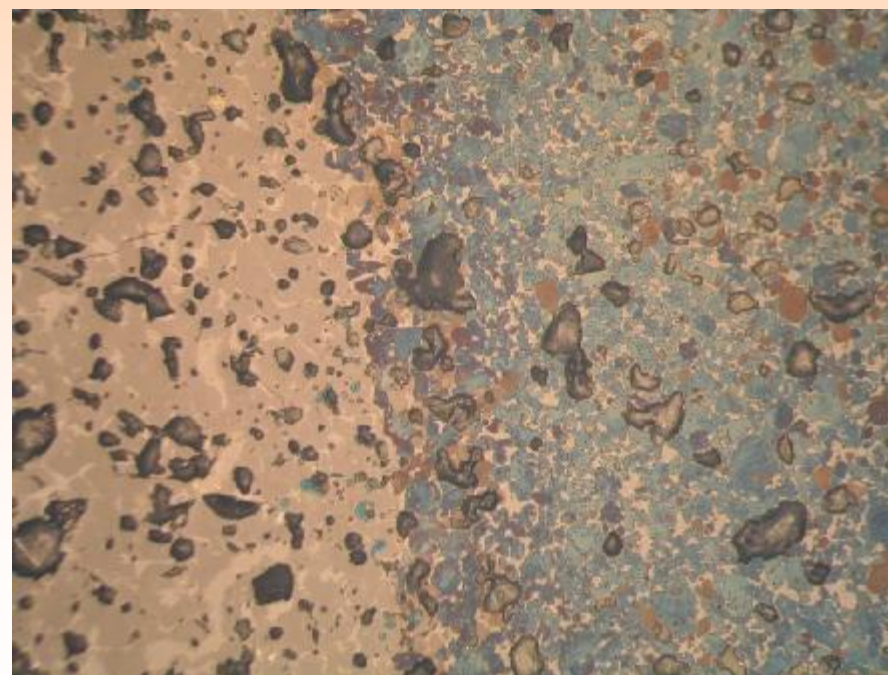
17.-19.5.2010

Tablety popela z MKM v SM

Množství – 9 hm. % popela z MKM
Teplota výpalu – 1450°C, doba – 2 hod

RTG difrakce – minerál blíží se nagelschmidtitu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)$)

Ozn.	S-5P-T*	S-5P-T	S-0-99 ^X
C ₃ S	64,1	53,2	71,6
C ₂ S	15,9	13,3	10,8
C ₃ A	6,9	5,8	12,4
C ₄ AF	12,4	10,3	4,4
Cvol	0,7	0,5	0,8
Cvol II	-	0,2	-
MgO II		0,1	
C ₃ PS ₂	-	16,6	-



Celkový obsah P₂O₅ ve slínku – 6,45 hm. %

Mikrostruktura rozhraní

Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

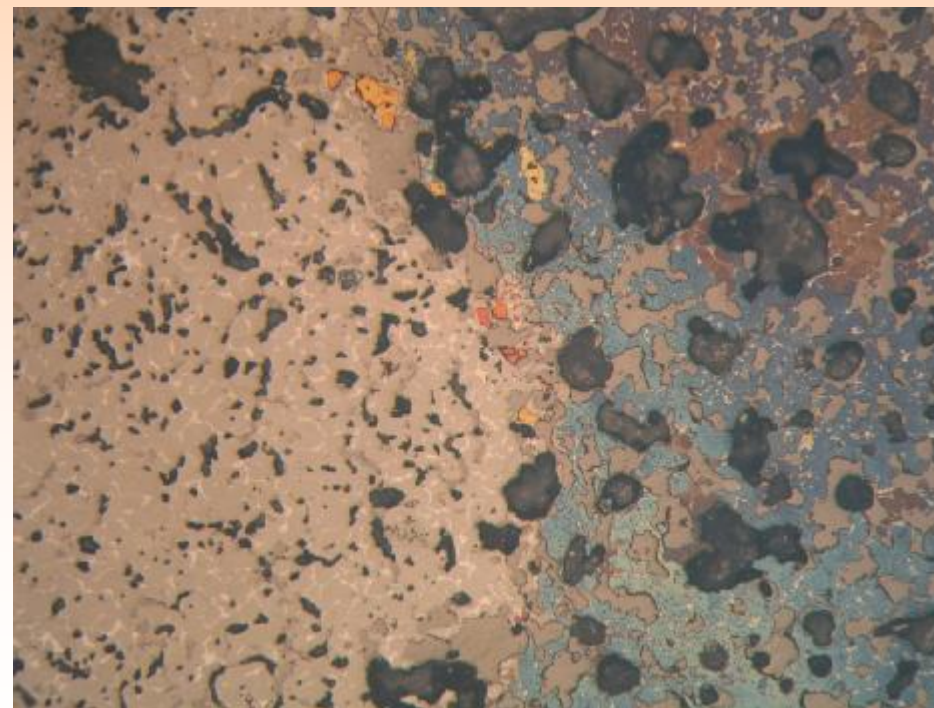
17.-19.5.2010

Tablety ze surové MKM v SM

Množství – 32 hm. % MKM

Teplota výpalu – 1450°C, doba – 2 hod

Ozn.	S-5P-MKM*	S-5P-MKM	S-0-99 ^X
C ₃ S	67,1	55,0	71,6
C ₂ S	13,1	10,7	10,8
C ₃ A	9,7	7,9	12,4
C ₄ AF	9,2	6,8	4,4
Cvol	1,9	1,6	0,8
Cvol II	-	0,4	-
MgO II		0,2	
C ₃ PS ₂	-	17,4	-



Celkový obsah P₂O₅ ve slínku – 7,09 hm. %

Mikrostruktura rozhraní

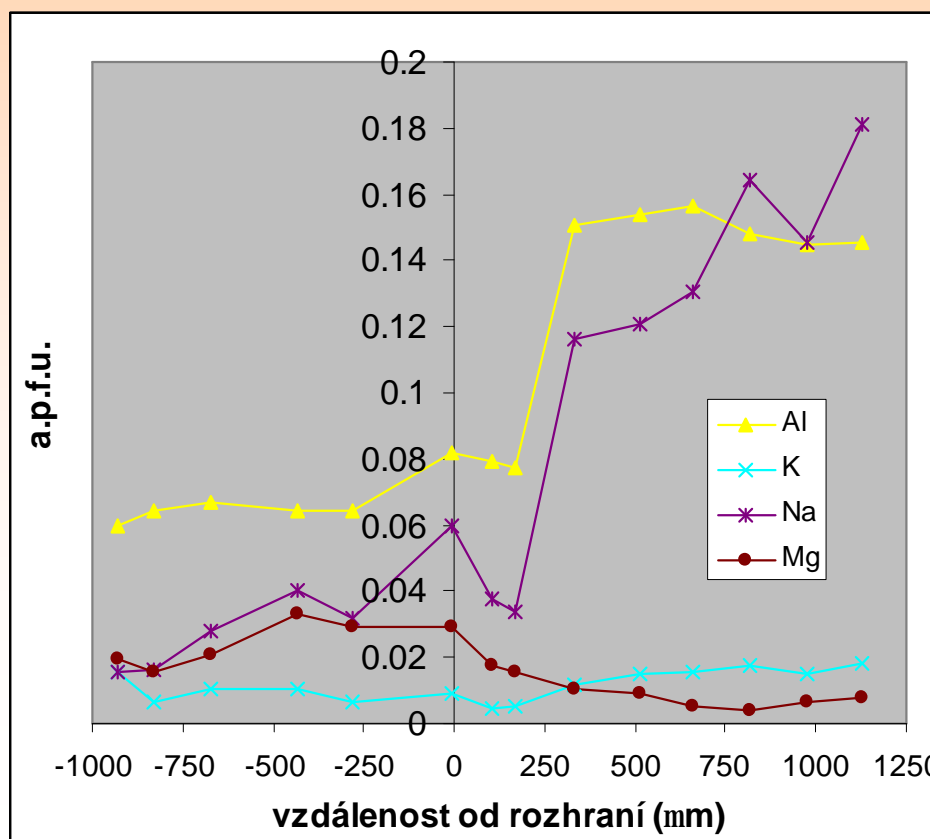
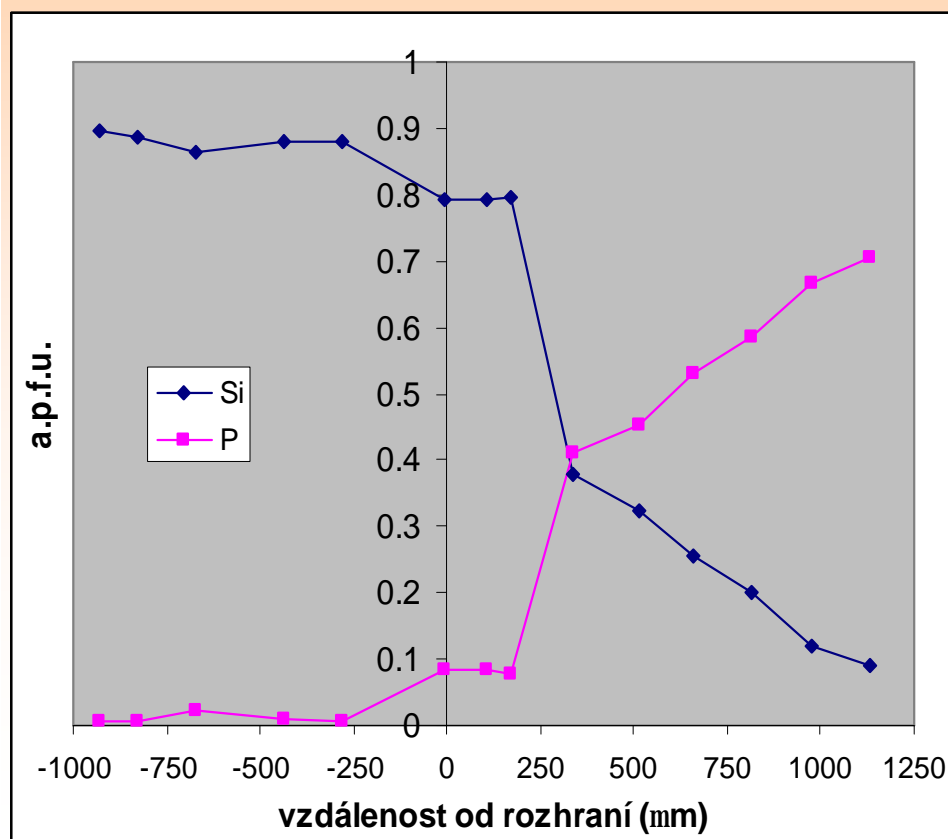
Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Elektronová mikrosonda Rohraní slínek – popel MKM



Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Reakce mezi útvary popela z MKM a okolním slínkem – pomalé, bez výrazného dopadu na změny fázového složení.

Difúze P nebo Si probíhá jen blízko rozhraní – do asi 500 μm .

Uvnitř útvarů popela – podle RTG fáze blížící se nejvíce minerálu nagelschmidtitu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)$.

Elektronová mikroanalýza – málo Si, alkalický fosforečnan vápanatý se strukturou blízkou nagelschmidtitu.

P_2O_5 při použití hrubých částic MKM na rozdíl od rozptýleného nositele P_2O_5 – nevýznamný vstup P_2O_5 do slínkových silikátů, mírný projev negativního vlivu na tvorbu alitu.

Celkový obsah 6,5 % P_2O_5 ve slínku – snížení obsahu alitu o 7,5 %, rozptýlený nositel P_2O_5 – 4,5 % P_2O_5 blokuje tvorbu alitu.

Tyto experimenty ukazují na možnost výrazného několikanásobného zvýšení množství spoluspalované masokostní moučky v cementářské rotační peci oproti běžnému stavu.

Způsob kompenzace negativních vlivů P_2O_5

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

3 možné směry:

- 1. Změna základního chemického složení**
minimální obsah Fe_2O_3 (bílý slínek)
max. obsah P_2O_5 ve slínku – 3,5 hm. %
- 2. Přídavek vedlejších oxidů**
zvýšení obsahu MgO , SO_3 , případně i K_2O
max. obsah P_2O_5 ve slínku – 2,5 hm. %
- 3. Změna způsobu dávkování MKM**
dávkování MKM v podobě kompaktních pelet nebo granulí
vznik slínku s relikty vypáleného popela po MKM
max. obsah P_2O_5 ve slínku – 10 hm. %

Způsob kompaktace MKM

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Peletizační talíř



Malá peletizační linka MGL 200



Ověření funkce pelet z MKM

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



Výpal v modelové rotační peci

- Ověření technologických vlastností cementů
- Ověření trvanlivosti – urychlené zkoušky (simulace 30 let), 50 cyklů mrazuvzdornost
- Limitující faktory v praxi:
 - výhřevnost MKM
 - technické možnosti dávkování
 - obsah škodlivin
- Nové vlastnosti těchto cementů – výrazná imobilizace toxických prvků

**Tento příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu
MPO – FT-TA3/026**

DĚKUJI ZA POZORNOST