



STUDIUM VÝPALU PORTLANDSKÉHO SLINKU NA BÁZI FLUIDNÍHO POPÍLKU

Jana Stachová, Marcela Fridrichová, Dominik Gazdič, Karel Dvořák

Snižování CO₂

- 1990- se poprvé začalo celosvětově hovořit o problematice emisí
- 1997-2012 - platnost tzv. Kjótského protokolu
- 1/2007- návrh tzv. energeticko-klimatického balíčku EU
- Směřuje k určitým závazkům unie k roku 2020:
 - § zvýšit podíl obnovitelných zdrojů na spotřebě energií z 8,5 % na 20 %
 - § snížit o pětinu emise skleníkových plynů proti roku 1990
- Předpoklady řešení:
 - § Rozvoj nových technologií zachycování a ukládání CO₂
 - § Placení poplatků za povolenky na emise

Cementářství a emise CO₂

- Jedna z hlavních složek je vápenec (CaCO₃)
- Obvyklý obsah v surovinové moučce je 75%
- výpalem slinku se uvolní do ovzduší necelé půl tuny CO₂ na 1 tunu vyrobeného jednosložkového cementu
- Možnosti snižování CO₂ - náhrada povolenkově a emisně vysoce náročného slinku látkami latentně hydraulickými, pucolánovými, ale i nejrůznějšími látkami inertními (předpokládané snížení o 10-15% CO₂)



Možné nahrazení

- Vysokopeční struska(aktuální nedostatek)
- Vysokoteplotní popílký
- Fluidní popílký
- Podsítné recykláty
- odprašky z výroby drceného kameniva
- apod.

Fluidní popílek

- Fluidní spalování 800-850°C → snížení množství CO₂
- Druhy fluidních popílků:
 - Ložový - popílek z prostoru ohniště
 - Filtrový - popílek získaný z úletu
- Využití:
 - vyplňování povrchových důlních prostor
 - rekultivace skládek
 - tvarové úpravy krajiny
 - stabilizát pro zemní konstrukce a podkladové vrstvy staveb pozemních komunikací

Fluidní popílek

- Složka při výrobě hydraulických pojiv
 - základní surovina – FP
 - druhá zákl. surovina – vápenec
- Použitelné pro přípravu surovinové báze na výpal portlandského slinku

Předchozí studie

- Směsi:
 - 2,5 : 1 (vápenec : FP)
 - 3 : 1 : 0,06 (vápenec : FP : Fe-korekce)
- Výpal :
 - 1250°C/5h
 - 1350°C/5h
 - 1450°C/5h
- Výsledky :
 - 3:1:0,06 - mimořádný nárůst alitu, počátečních pevností
 - 1450°C - nejvhodnější pálící režim, dokonalé slinování

Cíl práce

- Optimalizace složení surovinové moučky pro výpal portlandského slinku
- Studium vlivu pálicího režimu na vzniklých vzorcích p-slinku

Metodika práce

- Navržení dvou-čtyřsložkových směsí standardním způsobem
($M_H=2,1 \div 2,25$; $M_A=2$; $M_S=3,1 \div 3,5$)
- Výpal slinků
- Chemická a fázová analýza

Postup práce

Složka	Fluidní popílek Hodonín		Vápenec Čertovy Schody	Písek Šajdíkové Humence
	filtr	lože		
SiO ₂	42,74	39,56	0,92	96
TiO ₂	1,16	0,59	<0,01	<0,01
Al ₂ O ₃	17,44	7,23	0,44	1,8
Fe ₂ O ₃	5,75	3,51	0,26	0,18
P ₂ O ₅	1,06	0,48	0,02	<0,01
MnO	0,15	0,096	0,009	<0,01
MgO	1,34	0,95	0,43	<0,05
CaO	16,84	29,48	54,41	<0,05
Na ₂ O	0,52	0,36	0,032	<0,05
K ₂ O	2,27	1,42	0,069	<0,05
ztr. žih.	4,86	1,81	43,15	0,3
SO ₃ celk.	5,75	14,42	0,05	<0,01
CELKEM	99,88	99,91	99,79	
SO ₃ síran.	5,74	14,36	<0,01	<0,01
Ztr. suš.	0,2	+	0,37	<0,2
CaO vol	12,81	19,39	Nestan.	Nestan.

Postup práce

Surovinové moučky:

- **Vzorek S1(třísložkový):**

ložový popílek : vápenec : Fe-korekce

vypočítaný poměr: 1 : 1,65 : 0,0005 ($M_H=2,25$; $M_S=3,4$; $M_A=2$)

- **Vzorek S2(čtyřsložkový):**

filtrový popílek : vápenec : Si-písek : Fe-korekce

vypočítaný poměr: 1 : 4,5 : 0,43 : 0,0355 ($M_H=2,21$; $M_S=3,1$; $M_A=2$)

- **Vzorek S3(dvousložkový):**

filtrový popílek : vápenec

vypočtený poměr: 1 : 2,415 ($M_H=2,12$)

Postup práce

- Z vypočteného poměru množství vstupních surovin:
 - Výpočet chemismu surovinových mouček
 - Výpočet fázového složení slinků

Složka	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
SiO ₂	21,99	22,87	20,08
Al ₂ O ₃	4,26	5,25	8,26
Fe ₂ O ₃	2,13	2,48	2,85
CaO	63,85	67,85	66,2
ztr.žih.	0	0	0
SO ₃ celk.	7,76	1,55	2,62

Fáze	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
C ₃ S	64	62	57
C ₂ S	18	19	14
C ₃ A	8	9	17
C ₄ AF	7	7,5	8,5

Postup práce

- Z připravených vzorků surovinové moučky:
 - Stanovení chemického složení připravené surovinové moučky
 - Výpočet fázové analýzy slinků

Složka	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
SiO ₂	21,9	21,58	17,62
Al ₂ O ₃	5,2	5,24	7,66
Fe ₂ O ₃	2,16	2,44	2,6
CaO	61,12	66,61	66,23
ztr.žih.	0	0	0
SO ₃ celk.	6,96	1,65	2,66

Fáze	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
C ₃ S	44	68	80,5
C ₂ S	29	10	-10
C ₃ A	10	9,5	16
C ₄ AF	6,5	7,5	8

Postup práce

- Porovnání teoretického fázového složení slinků z teoretického chemismu surovinových směsí (tab. 1) a teoretického fázového složení slinků z reálného chemismu surovinových směsí (tab. 2)

Tabulka 1

Fáze	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
C ₃ S	64	62	57
C ₂ S	18	19	14
C ₃ A	8	9	17
C ₄ AF	7	7,5	8,5

Tabulka 2

Fáze	Označení vzorku		
	Vzorek S1	Vzorek S2	Vzorek S3
C ₃ S	44	68	80,5
C ₂ S	29	10	-10
C ₃ A	10	9,5	16
C ₄ AF	6,5	7,5	8

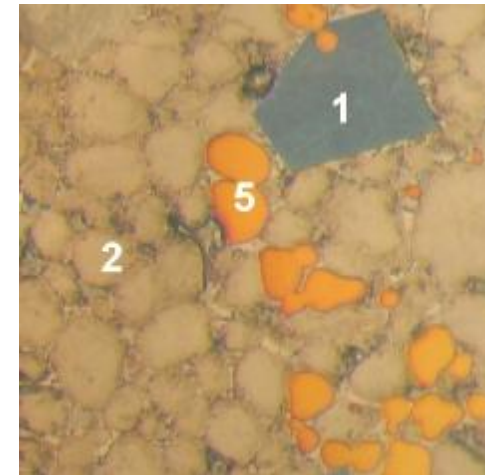
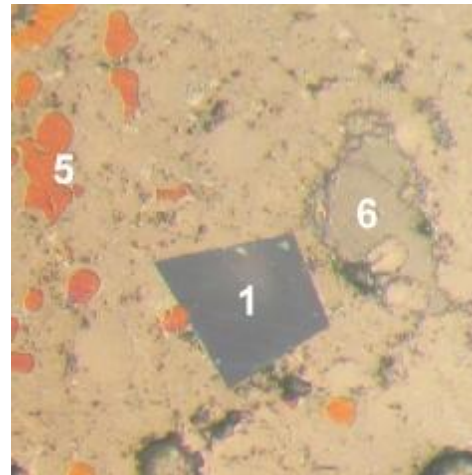
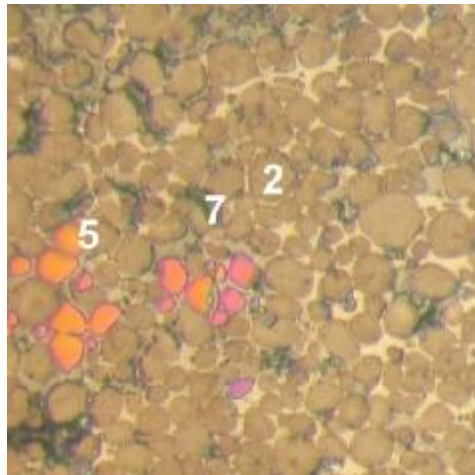
Postup práce

- Výpal slinků v superkantalové peci:
 - 1350°C/1,3,5h
 - 1400°C/1,3,5h
 - 1450°C/1,3,5h
- Semletí na měrný povrch ~400m²/kg
- Regulátor tuhnutí –sádrovec (5%)
- Exponování v prostředí nasycené vodní páry



Diskuze výsledků- vzorek S1

Fáze	z real. chemismu surovin. směsi	Vzorek S1								
		1350°C			1400°C			1450°C		
		1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C ₃ S	44	0,2	1,1	3,9	1,1	7,9	10,9	6,7	11,3	13,1
C ₂ S	29	83,4	85,2	83,8	85	80,5	76,3	81,1	79,2	73,8
C ₃ A	10	11,1	9,4	9,3	9,7	8,8	12,1	9,9	8,3	11,5
C ₄ AF	6,5	1,6	1,4	0,6	0,6	0,6	0,2	0,6	0,7	1,4
CaO _{vol.}		3,7	2,9	2,5	3,7	2,3	0,5	1,8	0,5	0,2



1-alit, 2-belit, 3-C₄AF, 4-C₃A, 5 CaO_{vol.}, 6-epoxid, 7-pór

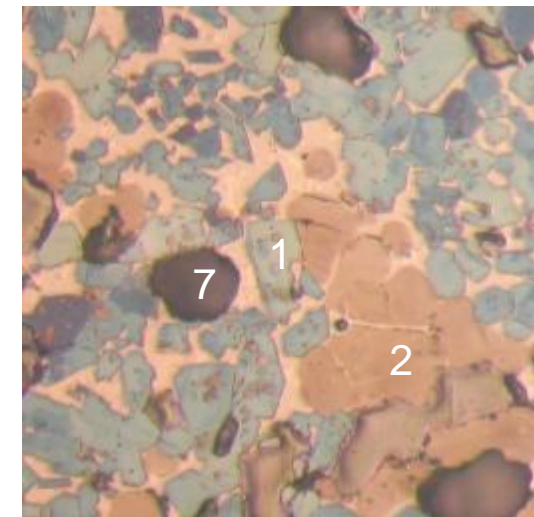
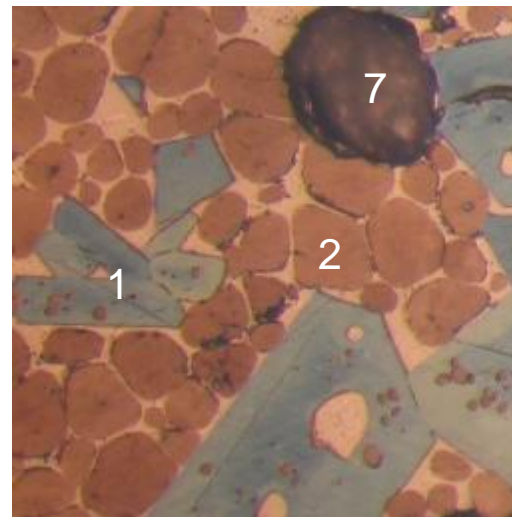
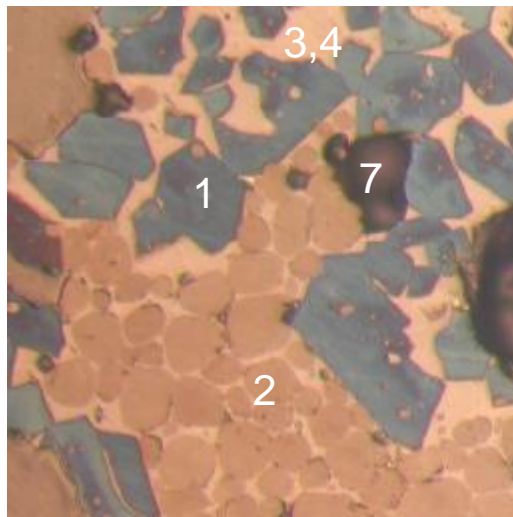
Diskuze výsledků– vzorek S1

Fáze	Vzorek S1 1450/5					
	Teoretický výpočet dle Boguea		Reálný výpal zaplněná pec		Reálný výpal nezaplněná pec	
	Z chemismu surovin	Z chemismu surov. směsi	Mikroskopická bod. integrace	Rietveldov.vypře snění	Mikroskopická bod. integrace	Rietveldov.vypře snění
C ₃ S	64	44	13,1	10,4	23	24,1
C ₂ S	18	29	73,8	72,5	66,6	62,6
C ₃ A	8	10	11,5	11,9	8,5	9,2
C ₄ AF	7	6,5	1,4	1,9	1,3	3,4
CaO vol.	-	-	0,2	0,2	0,6	0,8
CaSO ₄ II	-	-	Nestan.	3,1	Nestan.	0
C ₄ A ₃ SO ₄	-	-	Nestan.	0	Nestan.	0

Složka	Vzorek S1 1450/5			
	Teoretický výpočet chemismu slinku		Reálný chemismus slinku	Reálný chemismus slinku
	Z chemismu surovin	Z chemismu surovinové směsi	při zaplněné peci	při nezaplněné peci
SO ₃ celk.	7,76	6,96	5,69	1,69
Na ₂ O	0,22	0,24	0,2	0,12
K ₂ O	0,8	0,81	0,72	0,17

Diskuze výsledků– vzorek S2

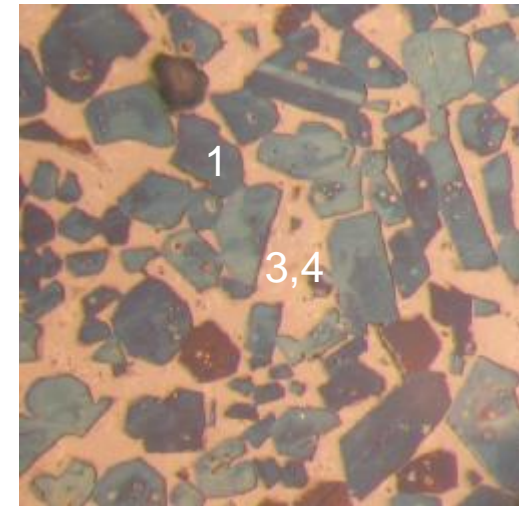
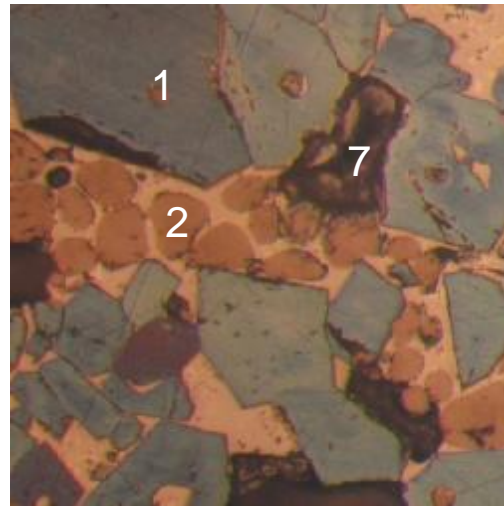
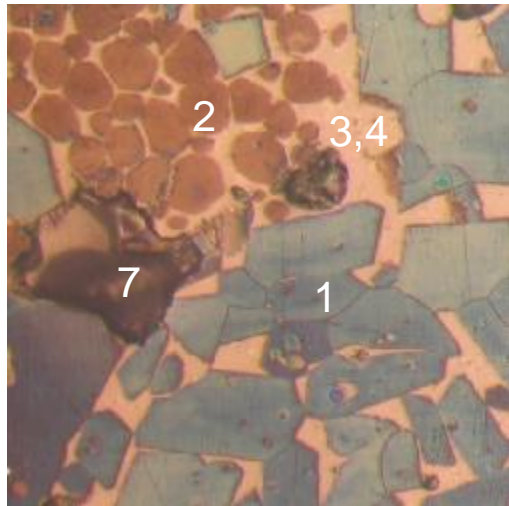
Fáze	z real. chemismu surovin	Vzorek S2								
		1350°C			1400°C			1450°C		
		1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C ₃ S	68	43,3	58,3	59,4	51,1	60,7	62,7	55	64,5	66
C ₂ S	10	40,5	25,8	24,9	33	23,5	23,3	27,6	21,3	20,7
C ₃ A	9,5	8,5	10,7	11,4	11,9	11,3	11,3	11,9	10,6	11,7
C ₄ AF	7,5	3,3	4,2	3,5	2,4	4,2	2,6	4,7	3,2	1,5
CaO vol.		4,5	0,9	0,7	1,7	0,2	0,1	0,7	0,4	0,1



1-alit, 2-belit, 3-C₄AF, 4-C₃A, 5 CaO_{vol.}, 6-epoxid, 7-pór

Diskuze výsledků- vzorek S3

Fáze	z real. chemismu surovin	Vzorek S3								
		1350°C			1400°C			1450°C		
		1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod	1 hod	3 hod	5 hod
C ₃ S	80,5	38,9	52,2	60,8	54,2	61,1	65,5	60,4	66,6	71,9
C ₂ S	-10	33,9	17,4	11,1	16,3	10,3	9	12,4	7,5	5,7
C ₃ A	16	14,3	18,7	18,2	19,8	19,9	17,8	19,7	18,5	14,7
C ₄ AF	8	4,3	7,1	7,5	5,2	5,6	5,3	4,4	4,5	5,6
CaO _{vol.}		8,5	4,6	2,4	4,5	3,2	2,4	3,1	3	2,1



1-alit, 2-belit, 3-C₄AF, 4-C₃A, 5 CaO_{vol.}, 6-epoxid, 7-pór

Závěr

- Nejvhodnější pálicí režim zvolen 1450°C při 5 hod. izotermické výdrži
- Použití laboratorní pece má vliv na množství SO_x , tvorbu slinkových minerálů
- Úspora CO_2 ve slinku:
 - Vzorek S1: 24,7%
 - Vzorek S2: 6,4%
 - Vzorek S3: 11,4%
- q Realizace dílčích výpalů v modelové rotační peci s odvodem par SO_x
- q Zvýšení množství CaO



Děkuji za pozornost

*Tento příspěvek byl vytvořen za podpory VVZ MSM 0021630511
„Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv
na životnost konstrukcí“ a GAP104/10/0910 „Snižování emisí CO₂ při
výpalu pojiv na bázi karbonátu vápenatého“.*