



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](http://www.vustah.cz)

e-mail: [stanek@vustah.cz](mailto:stanek@vustah.cz), [petr@sulovsky.com](mailto: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  $\text{SiO}_2$ , 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

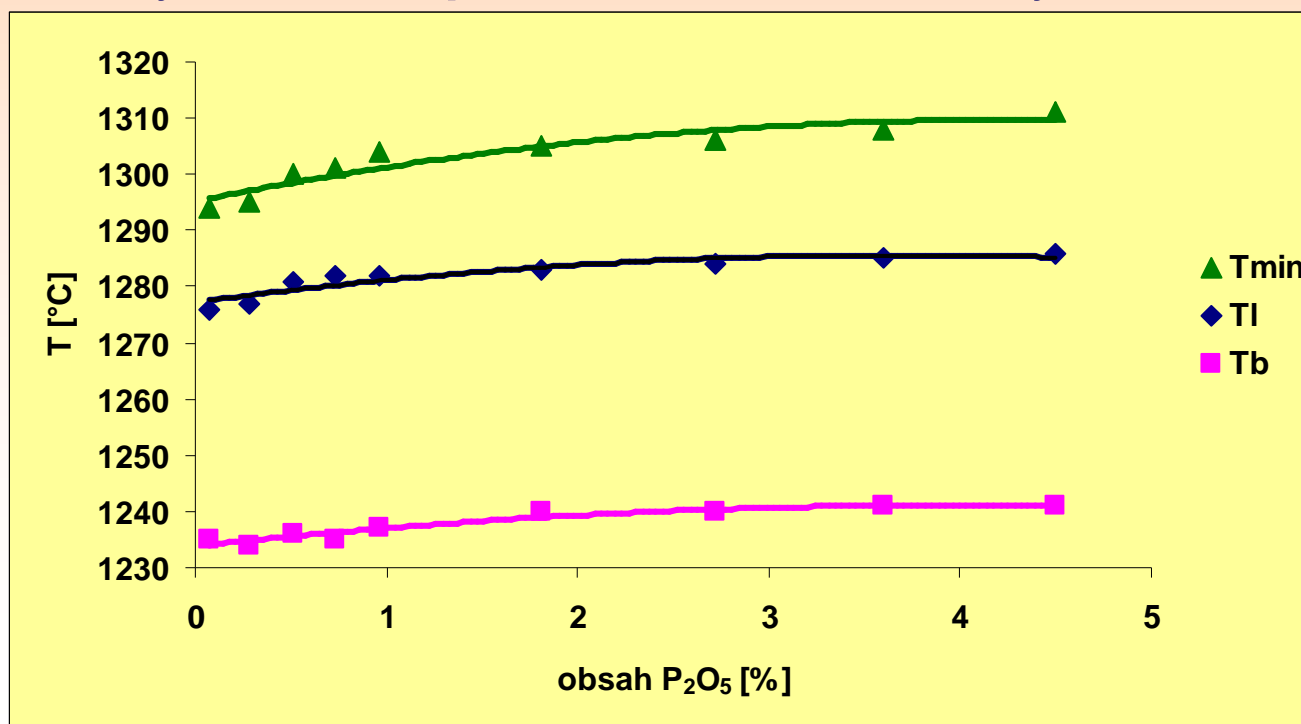
# Vlastnosti SM

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)



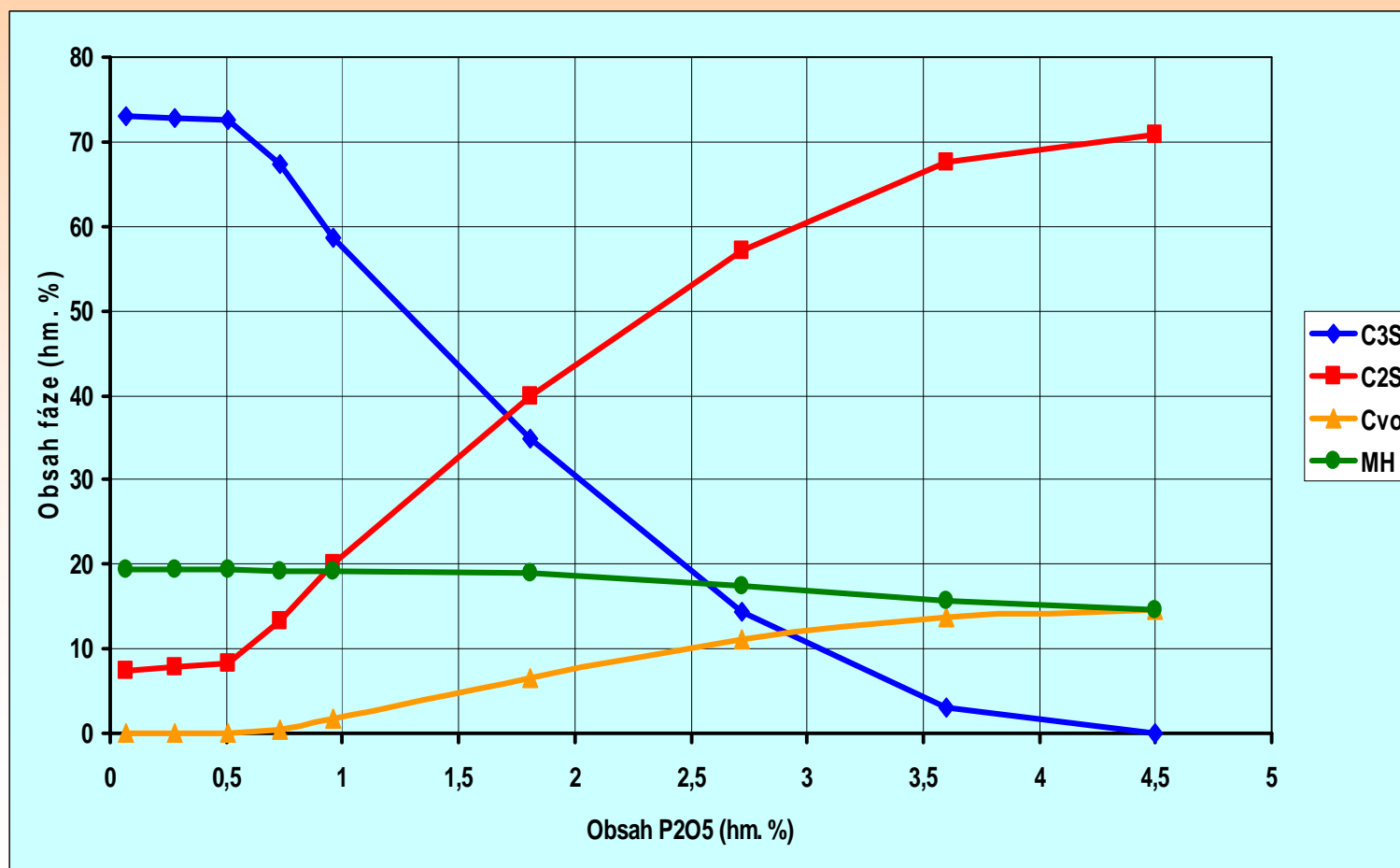
# Vliv $P_2O_5$ na fázové složení slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Grafická závislost fázového složení rovnovážně vypálených slíneků na obsahu  $P_2O_5$

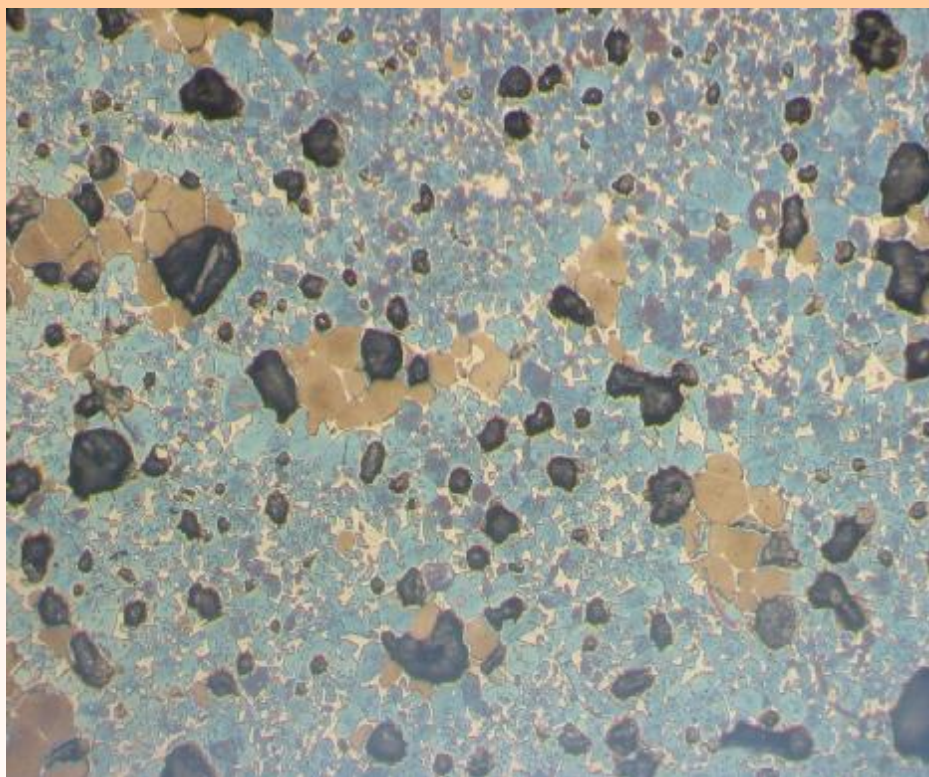


# Vliv $P_2O_5$ na fázové složení slínku

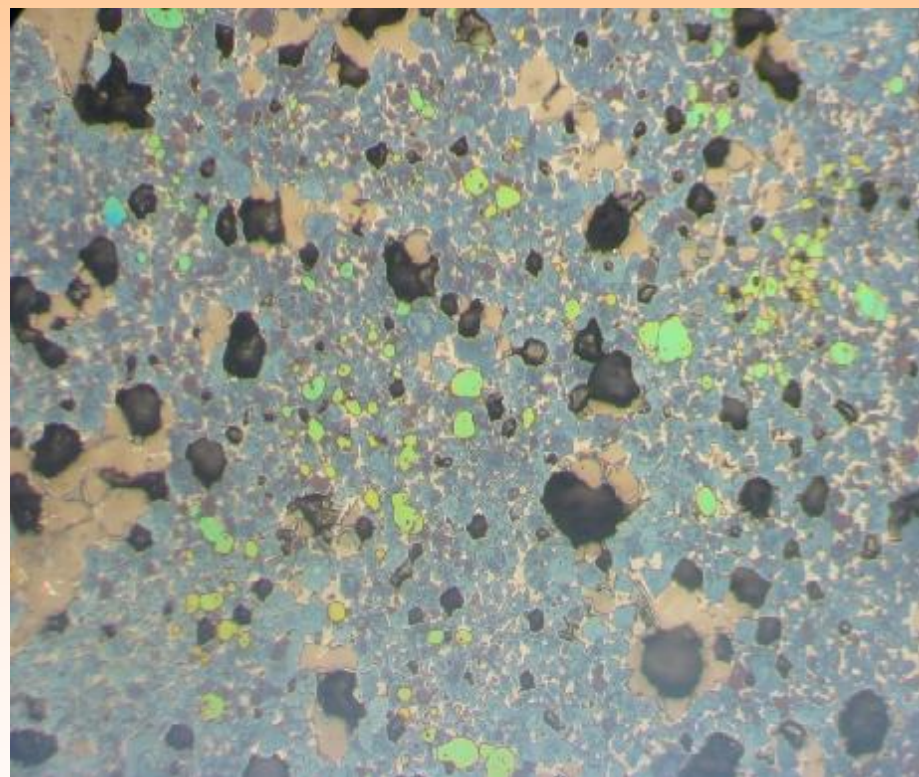
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



**Slínek 0,25P (0,28 hm.%)**



**Slínek 0,75P (0,73 hm.%)**

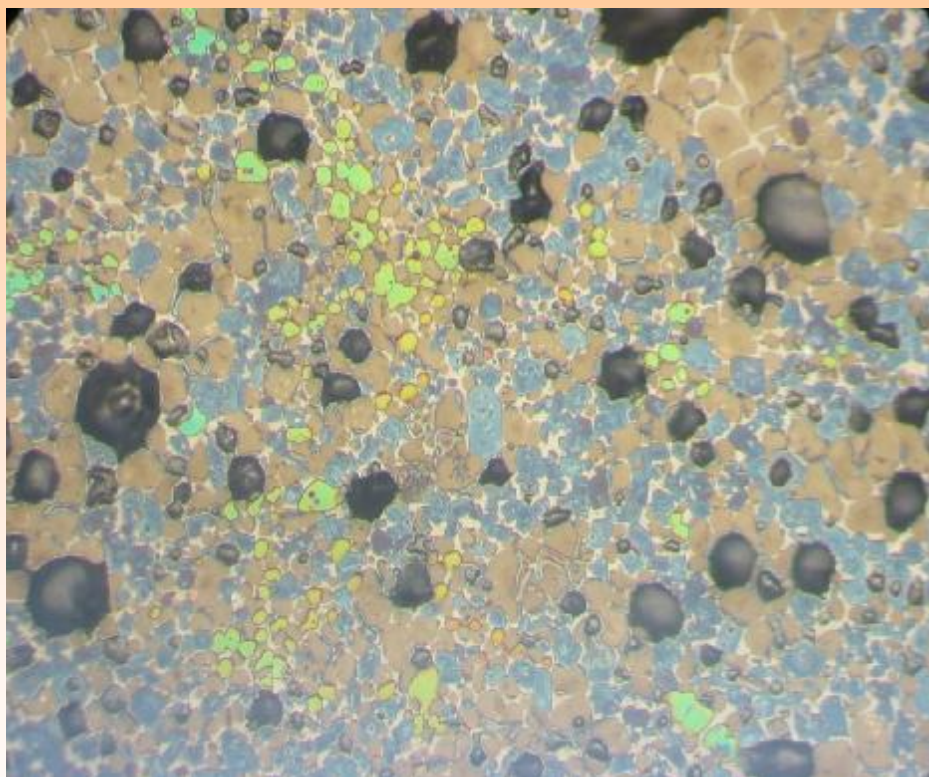


# Vliv $P_2O_5$ na fázové složení slínku

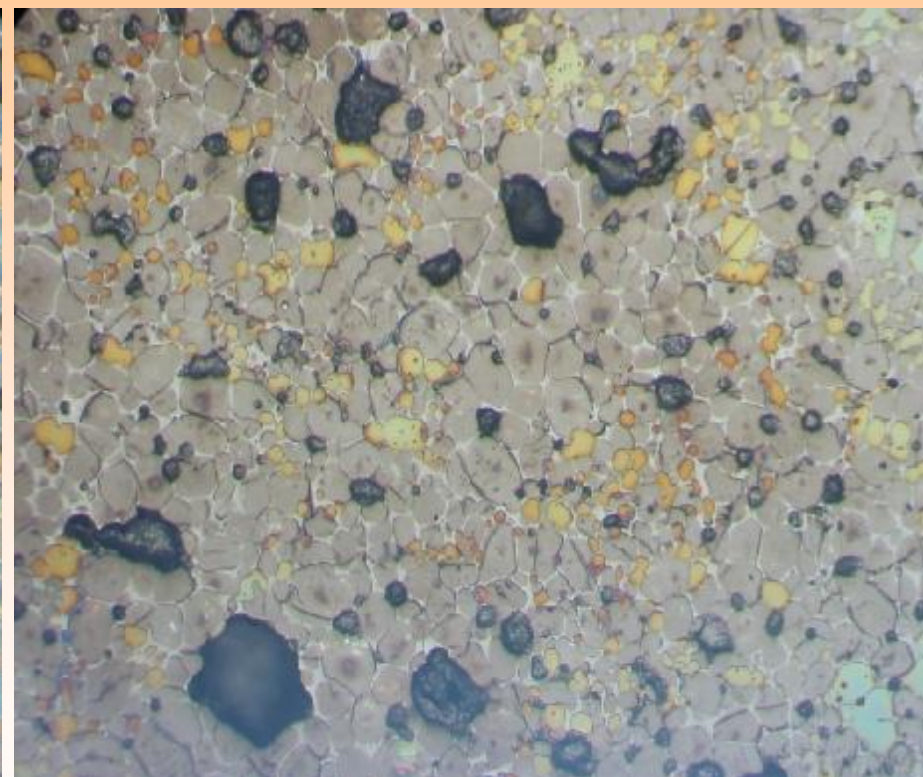
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



**Slínek 2P (1,81 hm.%)**



**Slínek 5P (4,5 hm.%)**

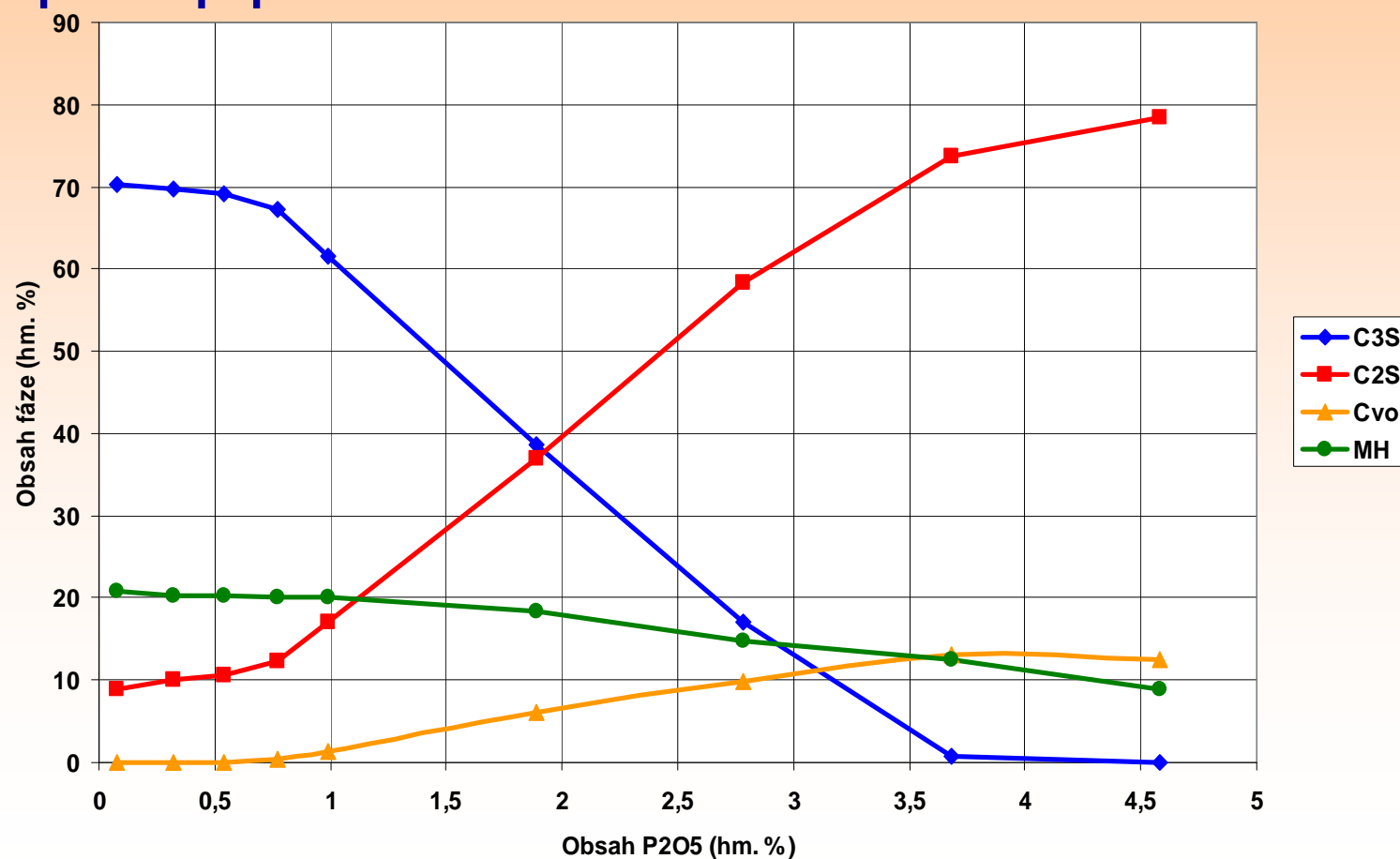
# Vliv $P_2O_5$ na fázové složení slínku

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

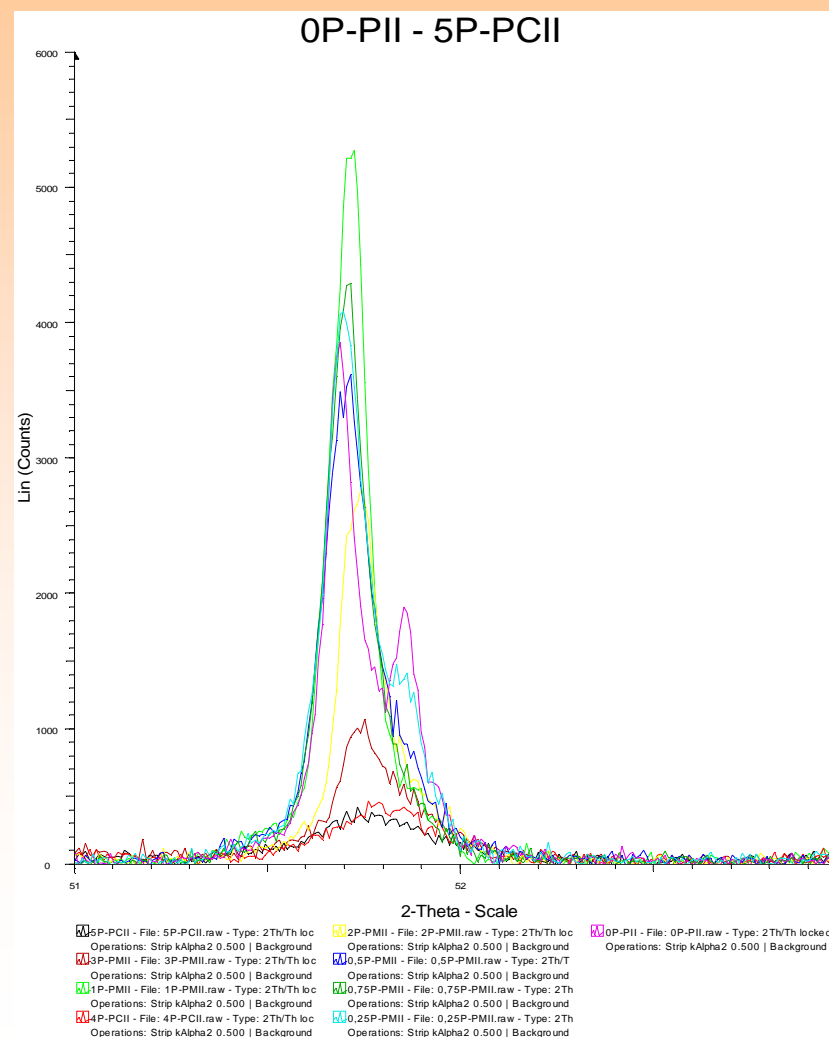
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

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

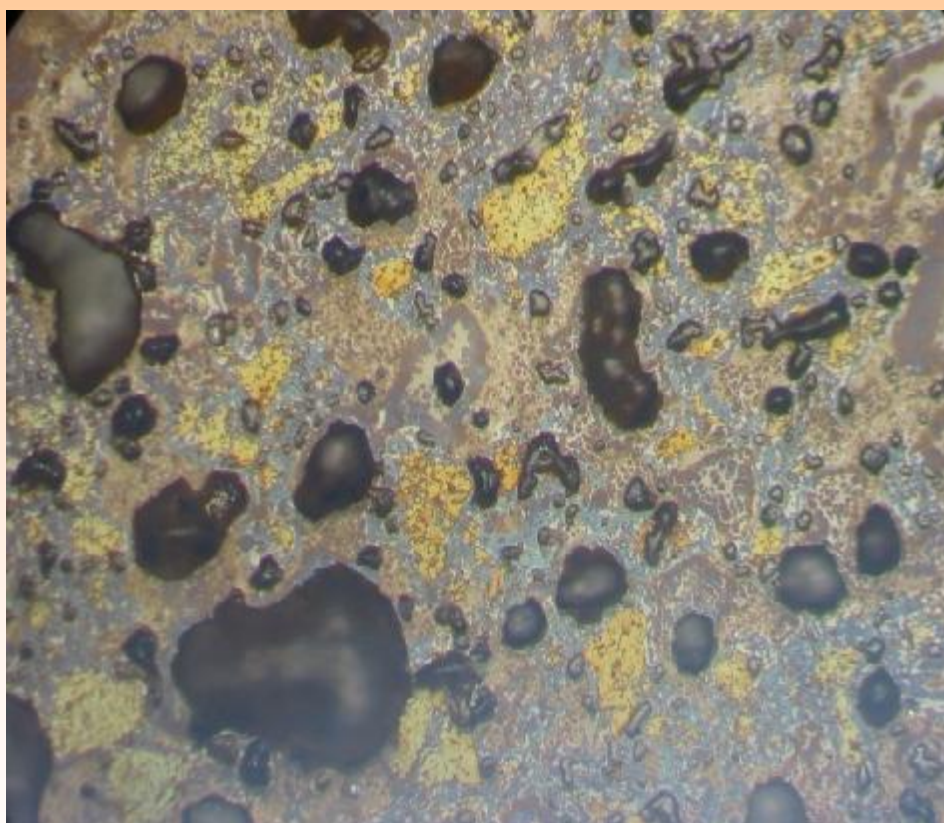


# Vliv $P_2O_5$ na kinetiku vzniku slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

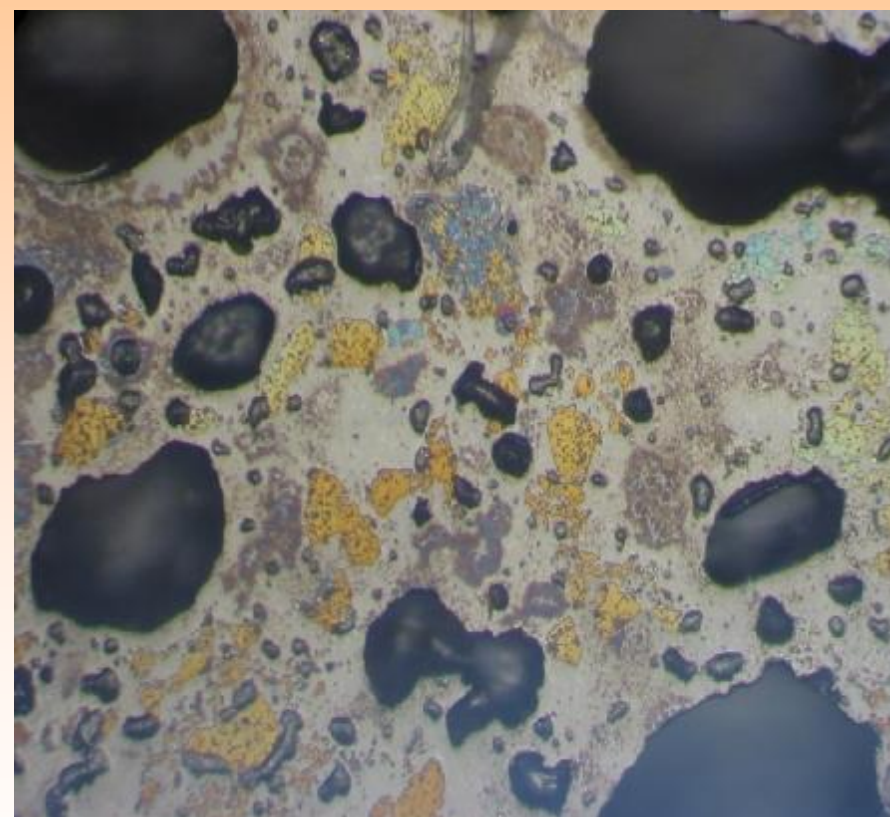
Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



**0,25P – 1 min**

Vysoká nukleace, alitické lemy  
kolem shluků vol. CaO



**3P – 1 min**

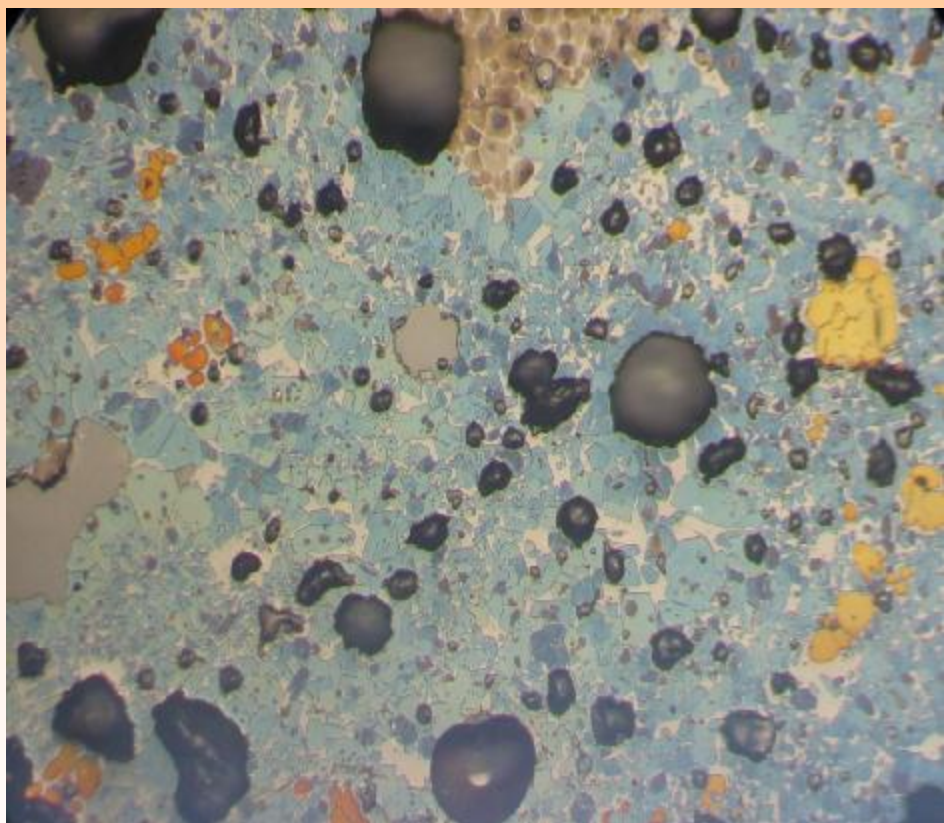
Nízká nukleace, neorientovaný  
růst krystalů, uzavřeny CaO

# Vliv $P_2O_5$ na kinetiku vzniku slínku

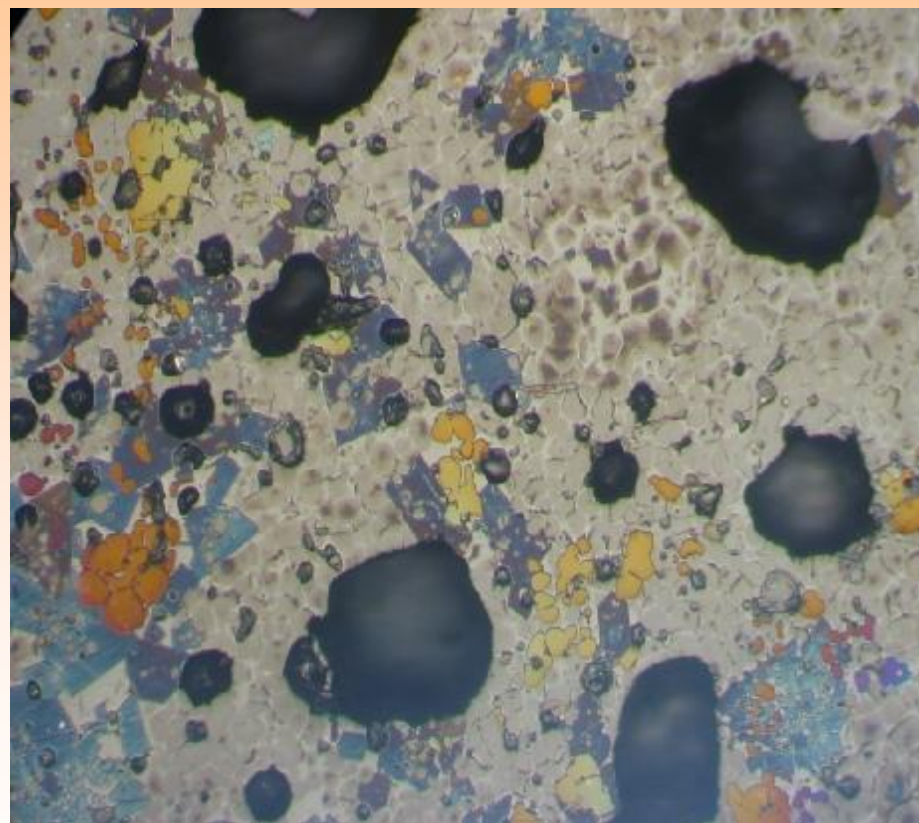
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

17.-19.5.2010



**0,25P – 30 min**



**3P – 30 min**

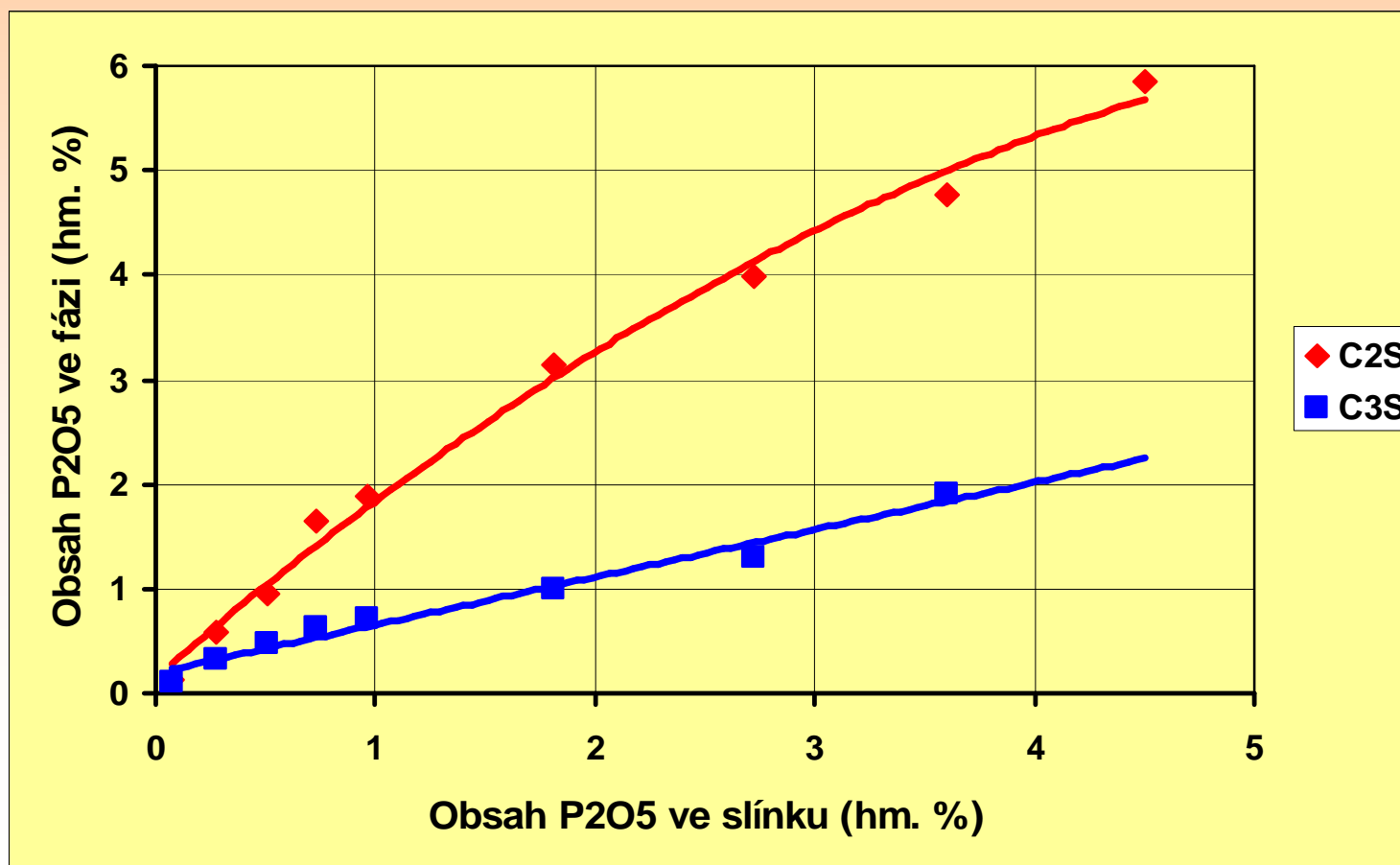
# Vstup $P_2O_5$ do slínekových minerálů

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

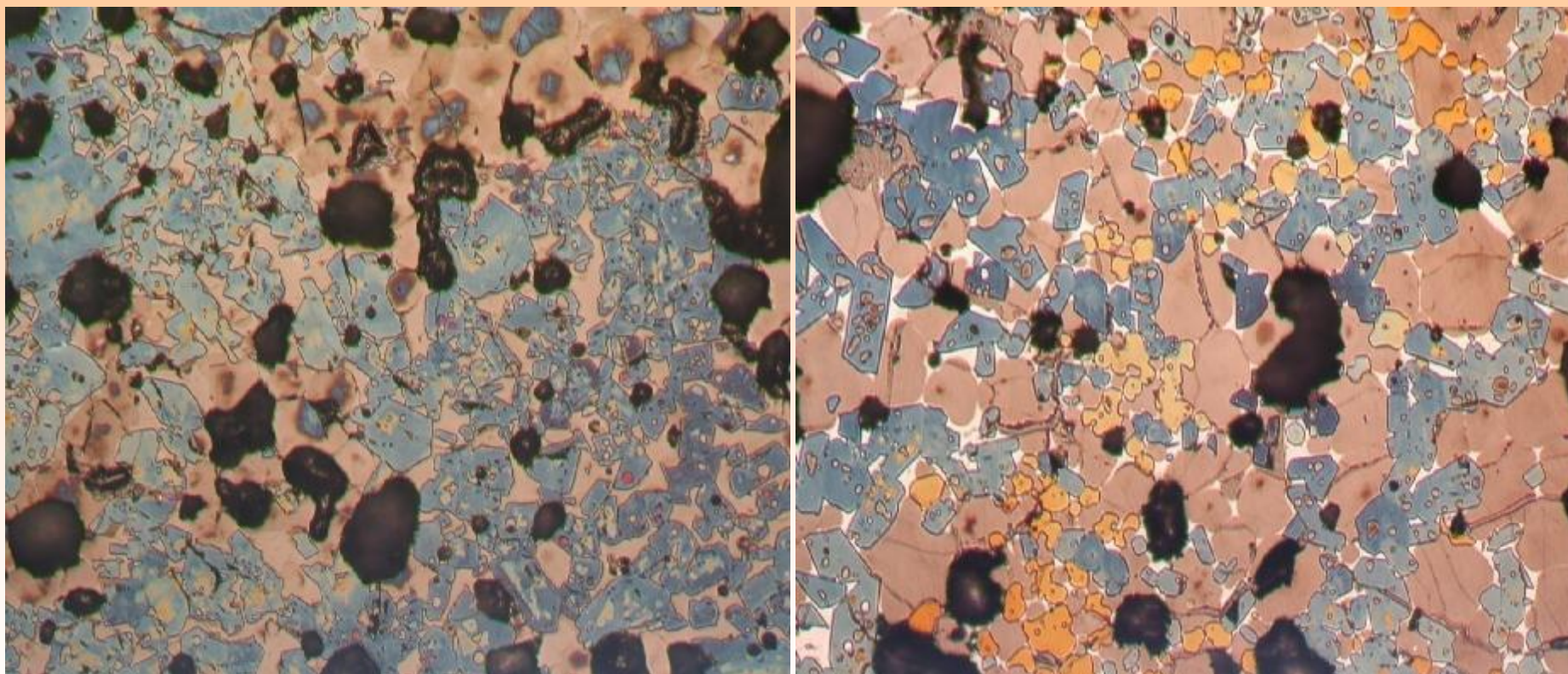
Označení	Obsah $Ca_3(PO_4)_2$	Obsah SM-F-0P	Obsah SM-A-0P	Teoretický obsah $P_2O_5$ ve slínku
SM-F-0P	0	100	-	0
SM-F-1P	1,43	98,57	-	1
SM-F-3P	4,36	95,64	-	3
SM-F-5P	7,38	92,62	-	5
SM-A-0P	0	-	100	0
SM-A-1P	1,43	-	98,57	1
SM-A-3P	4,36	-	95,64	3
SM-A-5P	7,38	-	92,62	5

# 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. %  $P_2O_5$

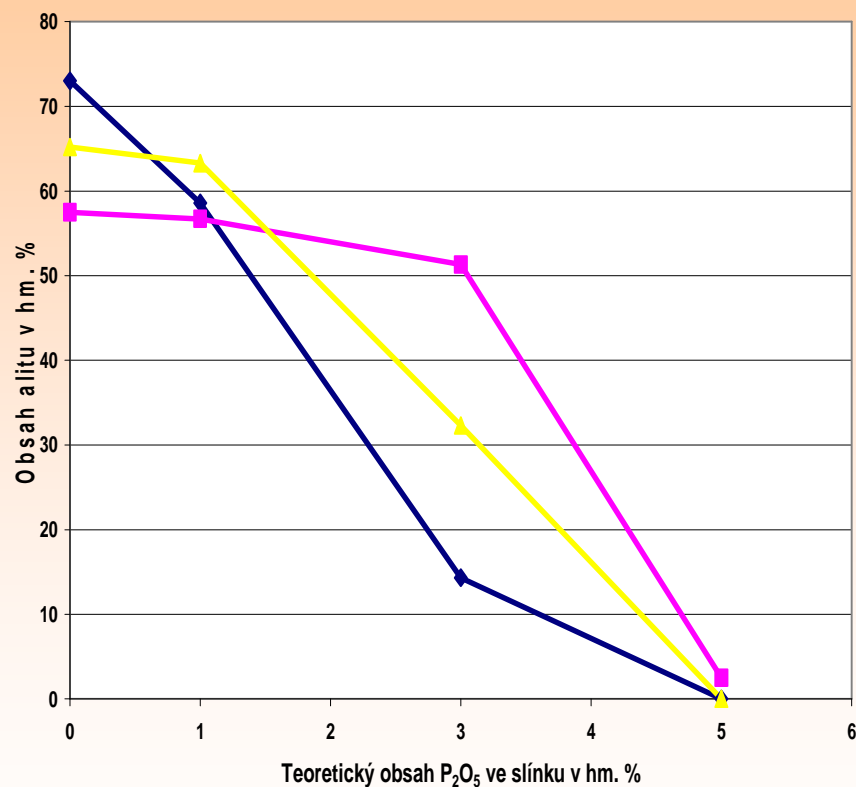
**Slínek S-F-3P**

# Vliv $P_2O_5$ na fázové složení slínku bez $Al_2O_3$ nebo bez $Fe_2O_3$

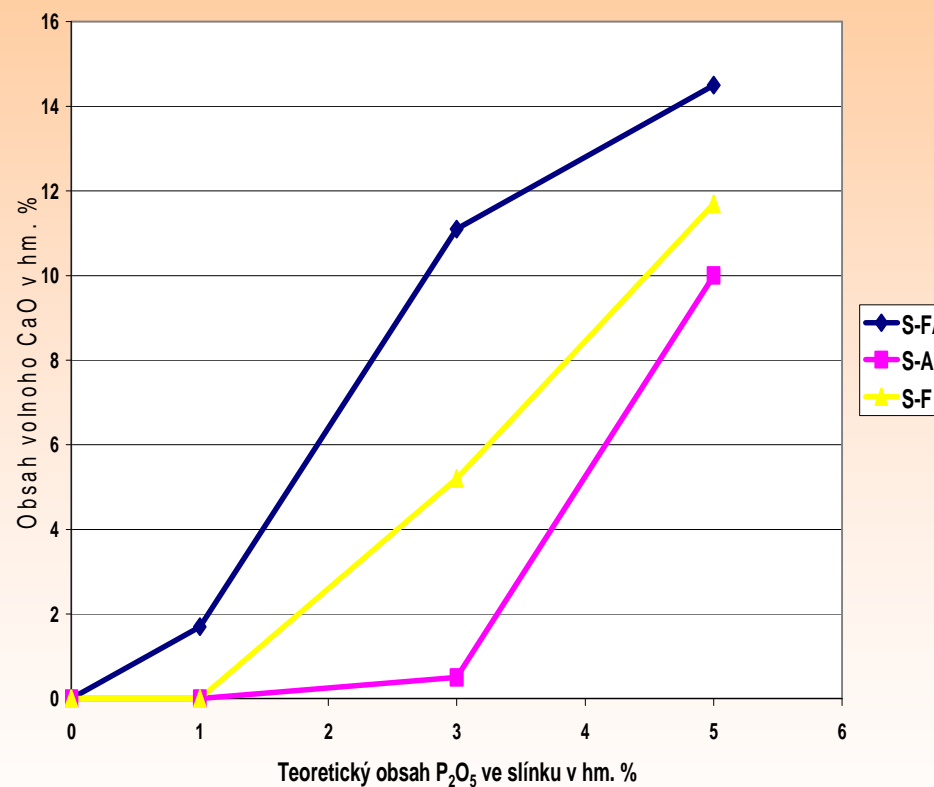
VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

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 <sub>3</sub> S	34,8	55,1	58,7	14,3	28,6	29,7
C <sub>2</sub> S	38,8	27,2	22,1	57,1	51,2	43,4
C <sub>3</sub> A	8,7	5,6	5,8	7,6	4,5	6,3
C <sub>4</sub> 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 <sub>3</sub> Srov	62,2	66,9	65,9	61,1	68,3	63,5
C <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> S	34,8	62,6	65,3	69,8	63,9	61,9
C <sub>2</sub> S	38,8	18,6	15,8	11,5	18,6	16,6
C <sub>3</sub> A	8,7	4,8	8,3	6,7	8,5	11,1
C <sub>4</sub> 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 <sub>3</sub> Srov	62,2	63,0	69,5	70,2	64,7	69,5
C <sub>2</sub> 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  $\text{SO}_3$  i  $\text{MgO}$  zlepšuje tvorbu alitu a rychlost vzniku slínku s obsahem  $\text{P}_2\text{O}_5$ .**
- I  **$\text{MgO}$  je účinnější, protože jak je známo, podporuje nukleaci krystalů alitu a může do určité míry zastupovat  $\text{CaO}$  ve struktuře alitu.**
- I **Pozitivní působení  $\text{SO}_3$  je překvapivé, protože tento oxid samotný způsobuje snížení nukleace krystalů alitu a podporuje tvorbu belitu a volného  $\text{CaO}$  na úkor alitu.**
- I **Nejúčinnější na potlačení negativního vlivu  $\text{P}_2\text{O}_5$  se jeví kombinace přídatku zvýšeného obsahu  $\text{MgO}$  i  $\text{SO}_3$  s menším podílem  $\text{K}_2\text{O}$ .**
- I  **$\text{Na}_2\text{O}$  kinetiku a tvorbu slínku spíše zhoršuje.**



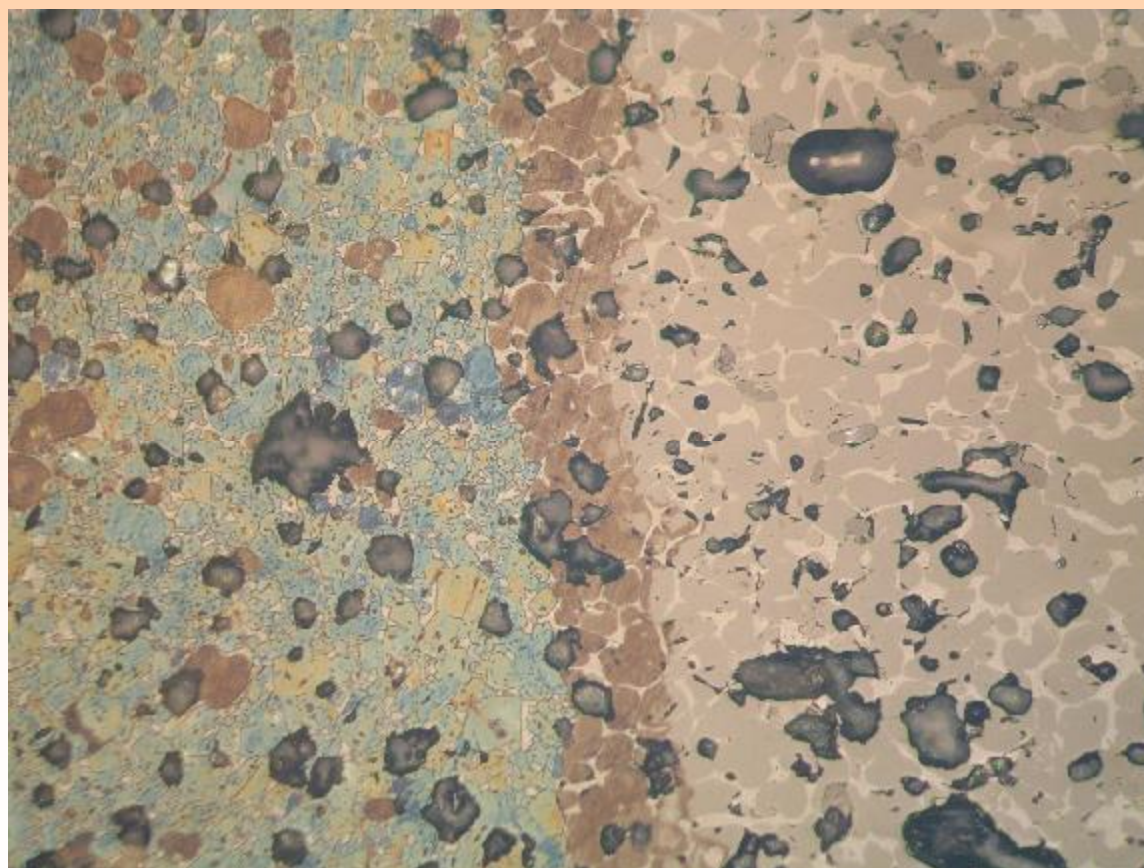
# Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

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

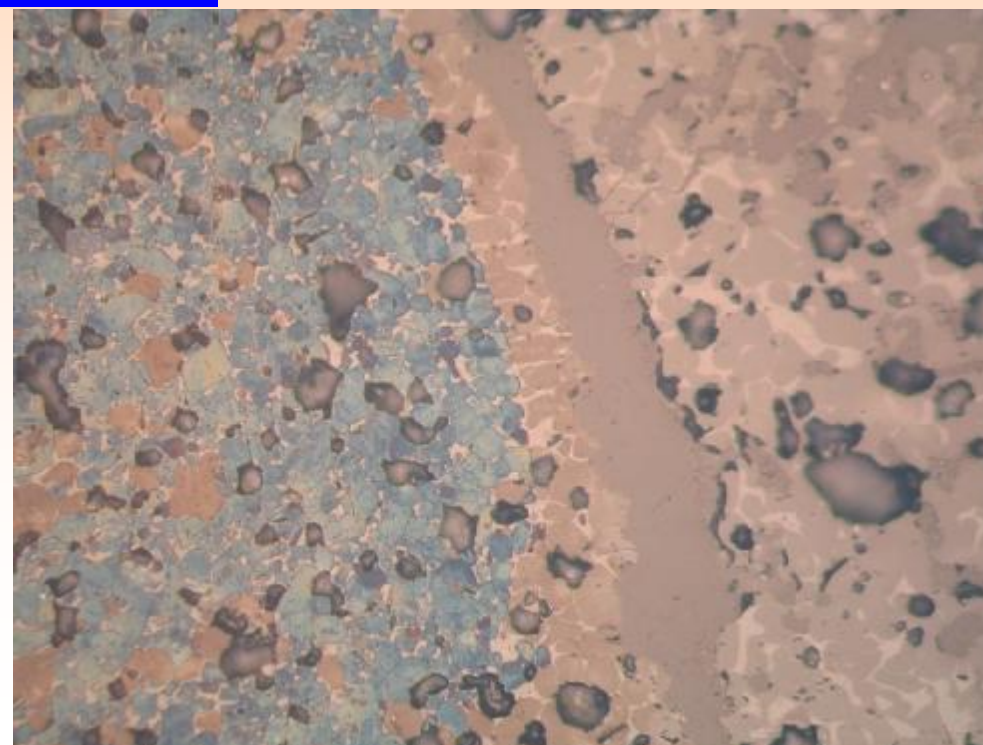
Skalský Dvůr

17.-19.5.2010

Šířka belitického reakčního lemu a průměrná velikost zrn belitu v lemu

Doba výpalu (hod)	1	2	4
Šířka lemu ( $\mu\text{m}$ )	75	110	140
Velikost bel. zrn ( $\mu\text{m}$ )	20	40	50

Nesoudržnost  
vrstev a časté  
oddělování



# Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

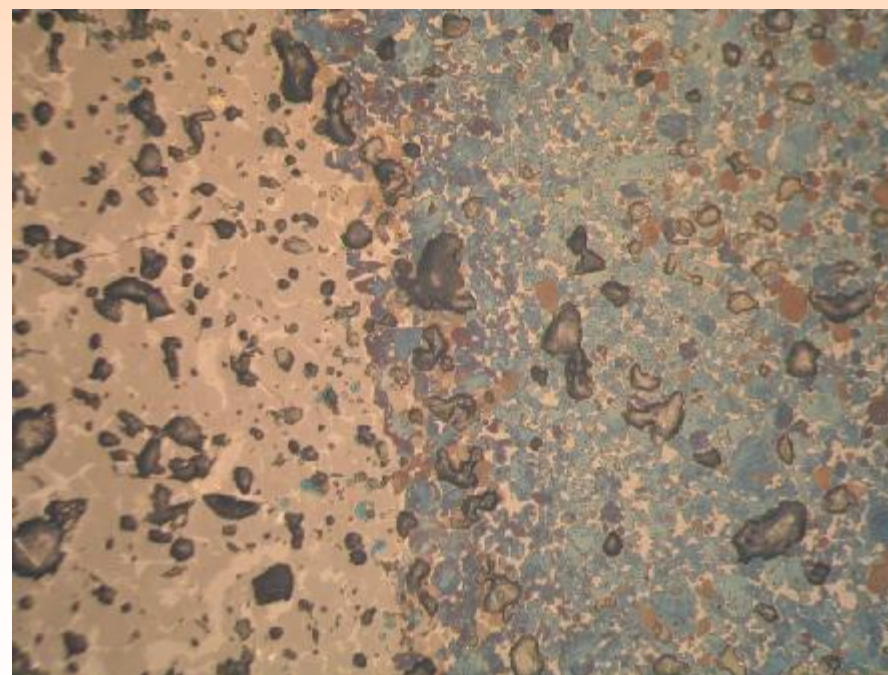
17.-19.5.2010

Tablety popela z MKM v SM

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

RTG difrakce – minerál blížící 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 <sup>X</sup>
C <sub>3</sub> S	64,1	53,2	71,6
C <sub>2</sub> S	15,9	13,3	10,8
C <sub>3</sub> A	6,9	5,8	12,4
C <sub>4</sub> AF	12,4	10,3	4,4
Cvol	0,7	0,5	0,8
Cvol II	-	0,2	-
MgO II		0,1	
C <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	-	16,6	-



Celkový obsah P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve slínku – 6,45 hm. %

Mikrostruktura rozhraní

# Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

VÁPNO, CEMENT, EKOLOGIE

Skalský Dvůr

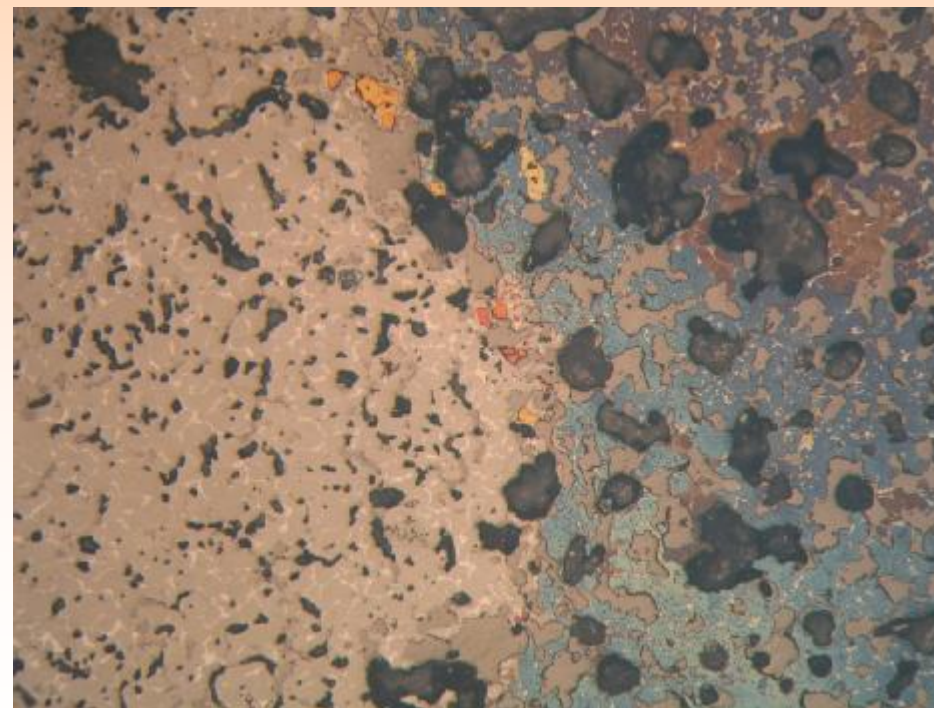
17.-19.5.2010

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 <sup>X</sup>
C <sub>3</sub> S	67,1	55,0	71,6
C <sub>2</sub> S	13,1	10,7	10,8
C <sub>3</sub> A	9,7	7,9	12,4
C <sub>4</sub> AF	9,2	6,8	4,4
Cvol	1,9	1,6	0,8
Cvol II	-	0,4	-
MgO II		0,2	
C <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	-	17,4	-



Celkový obsah P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve slínku – 7,09 hm. %

Mikrostruktura rozhraní

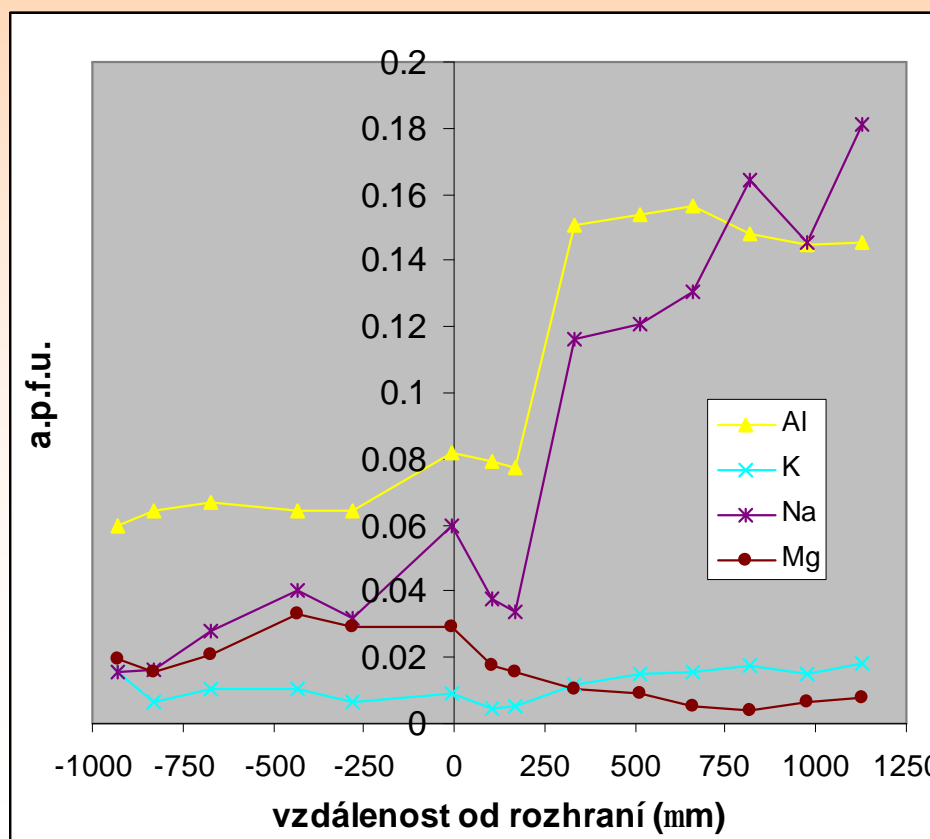
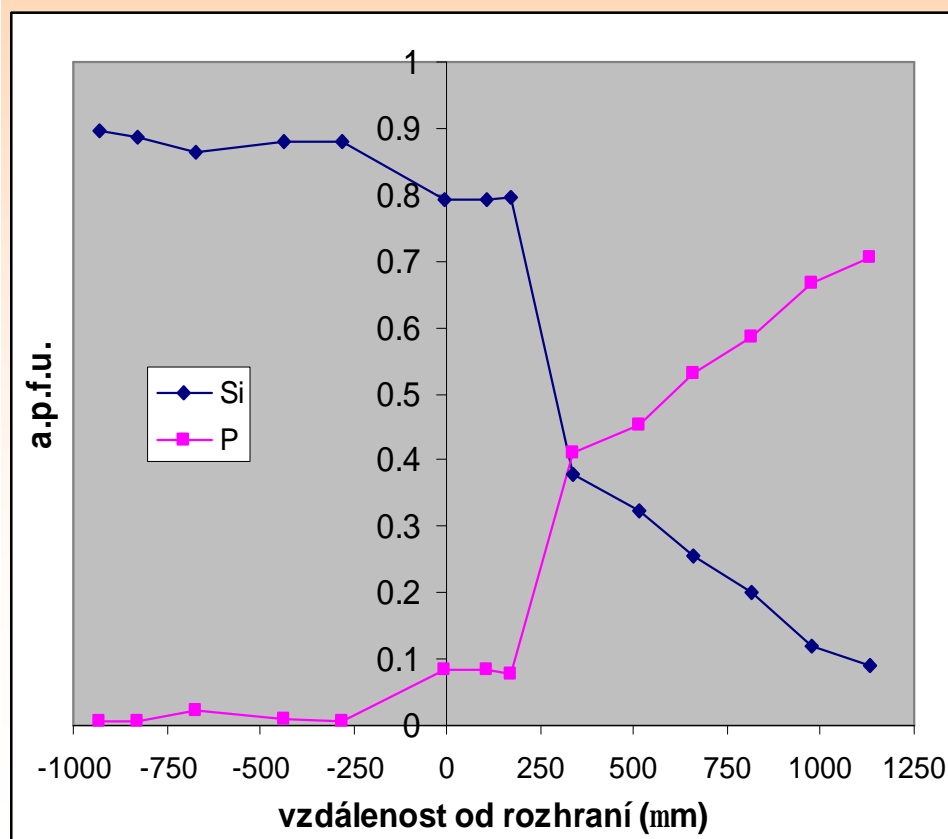
# Kinetiká vázání popela z MKM do slínku

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  $\mu\text{m}$ .

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 blízko nagelschmidtitu.

$\text{P}_2\text{O}_5$  při použití hrubých částic MKM na rozdíl od rozptýleného nositele  $\text{P}_2\text{O}_5$  – nevýznamný vstup  $\text{P}_2\text{O}_5$  do slínkových silikátů, mírný projev negativního vlivu na tvorbu alitu.

Celkový obsah 6,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve slínku – snížení obsahu alitu o 7,5 %, rozptýlený nositel  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 4,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  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**