

MODIFIKACE VLASTNOSTÍ PÁLENÉHO VÁPNA

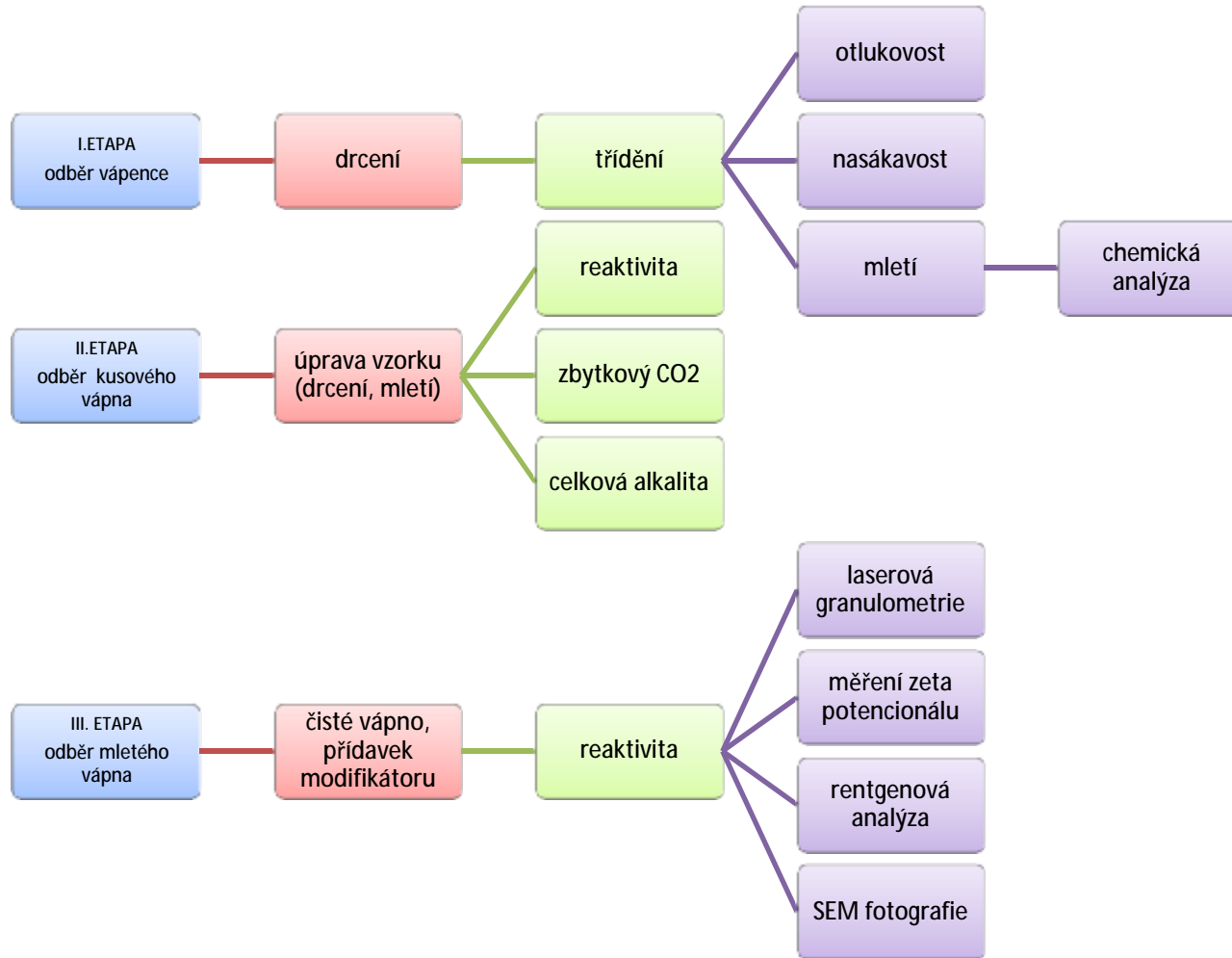
IVA DOLEŽALOVÁ
VÁPENKA VITOŠOV s.r.o.



Cíl práce

- První a druhá etapa :
ověření vztahu mezi fyzikálními a chemickými vlastnostmi vápence a následně kvalitou vápna, charakterizovanou hodnotami t_{60} a zbytkového CO_2
- Třetí etapa :
výběr možných modifikátorů, popis jejich vlivu na změnu vlastností hašeného vápna

Blokové schéma práce



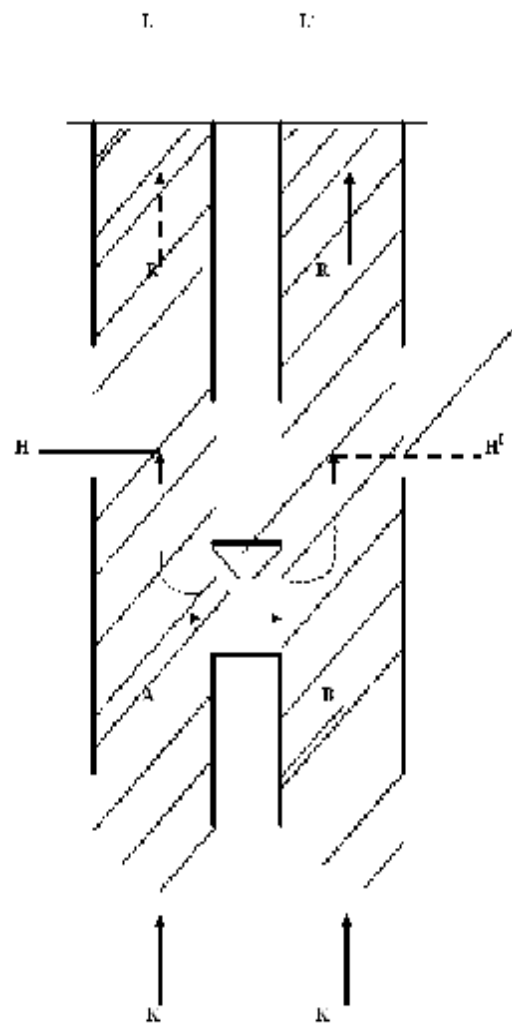
Instrumentace a použité metody

- stanovení celkové alkality podle Zkušebních předpisů německého svazu vápna a stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO metodou atomové absorpční spektrometrie s převodem do roztoku mikrovlnným rozkladem
- stanovení otlukovosti podle ČSN EN 1097-2 metodou Los Angeles a nasákavostí varem .
- stanovení reaktivity (t_{60} , T_{\max}) podle ČSN EN 459-2, obsah zbytkového CO_2 měřeno na CW 800
- servisní činnosti zajištěno : stanovení velikosti krystalitů metodou RTG difrakční analýzy, fotografická dokumentace, viskozita vápenné kaše, granulometrie a zeta-potenciál suspenze vápenného mléka.

I. a II. etapa

Přehled o současném stavu poznání

- $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Vápenická pec typu Maerz
- Chemické a fyzikální vlastnosti



Chemické složení vápenců vs. slinování vápna

$$KSt = \frac{CaO}{CaO_{\max}}$$

$$CaO = CaO_{\text{celk}} \cdot 100$$

$$CaO_{\max} = (2.8 \cdot SiO_2) + (1.18 \cdot Al_2O_3) + (0.65 \cdot Fe_2O_3)$$

- Vápence s vysokým podílem vedlejších látek ($KSt < 10^3$)
- Vápence se středním podílem vedlejších látek ($10^3 < KSt < 10^4$)
- Vápence s velmi nízkým podílem vedlejších látek ($KSt > 10^4$)
dalším teplotním působením velmi náchylné ke slinování.

Vitošovský vápenec



Severovýchodní část lomu Vápenky Vitošov

Vitošovský vápenec

CaO+MgO – 55,57 hm. %

SiO₂ – 0,28 hm. %

Al₂O₃ – 0,05 hm. %

Fe₂O₃ – 0,10 hm. %

CaO+MgO – 55,61 hm. %

SiO₂ – 0,13 hm. %

Al₂O₃ – 0,20 hm. %

Fe₂O₃ – 0,09 hm. %

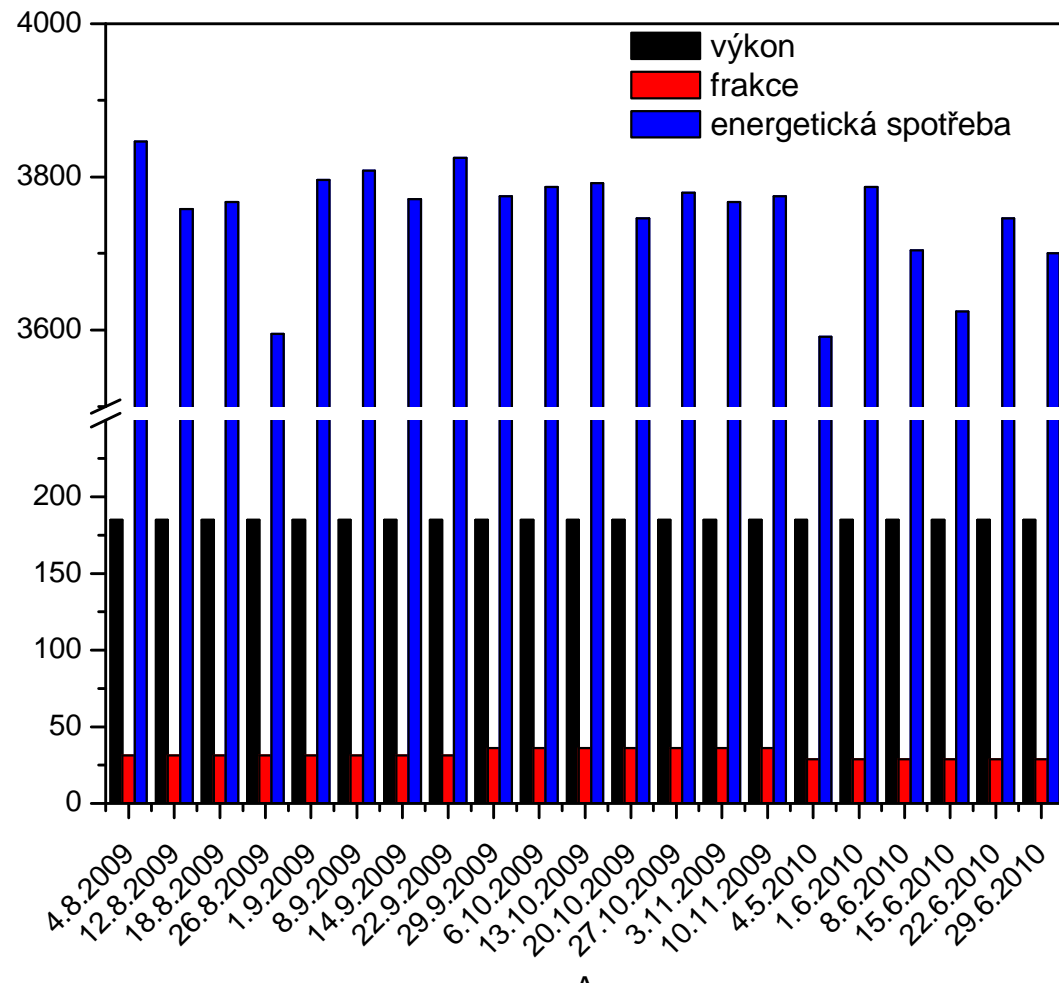


Výsledky I. a II. etapy zkoušení

Základní parametry vápenické pece Maerz

Teoretický výkon [t vápna/den]	280
Počet šachet	3
Teplota pracovního prostoru [°C]	1220
Palivo	olej
Maximální spotřeba paliva v hořákové trubce [m ³ /hod]	1460
Objem spalovacího vzduchu [m ³ /hod]	21 350
Maximální přetlak spalovacího vzduchu [kPa]	40

Provozní hodnoty pece Maerz

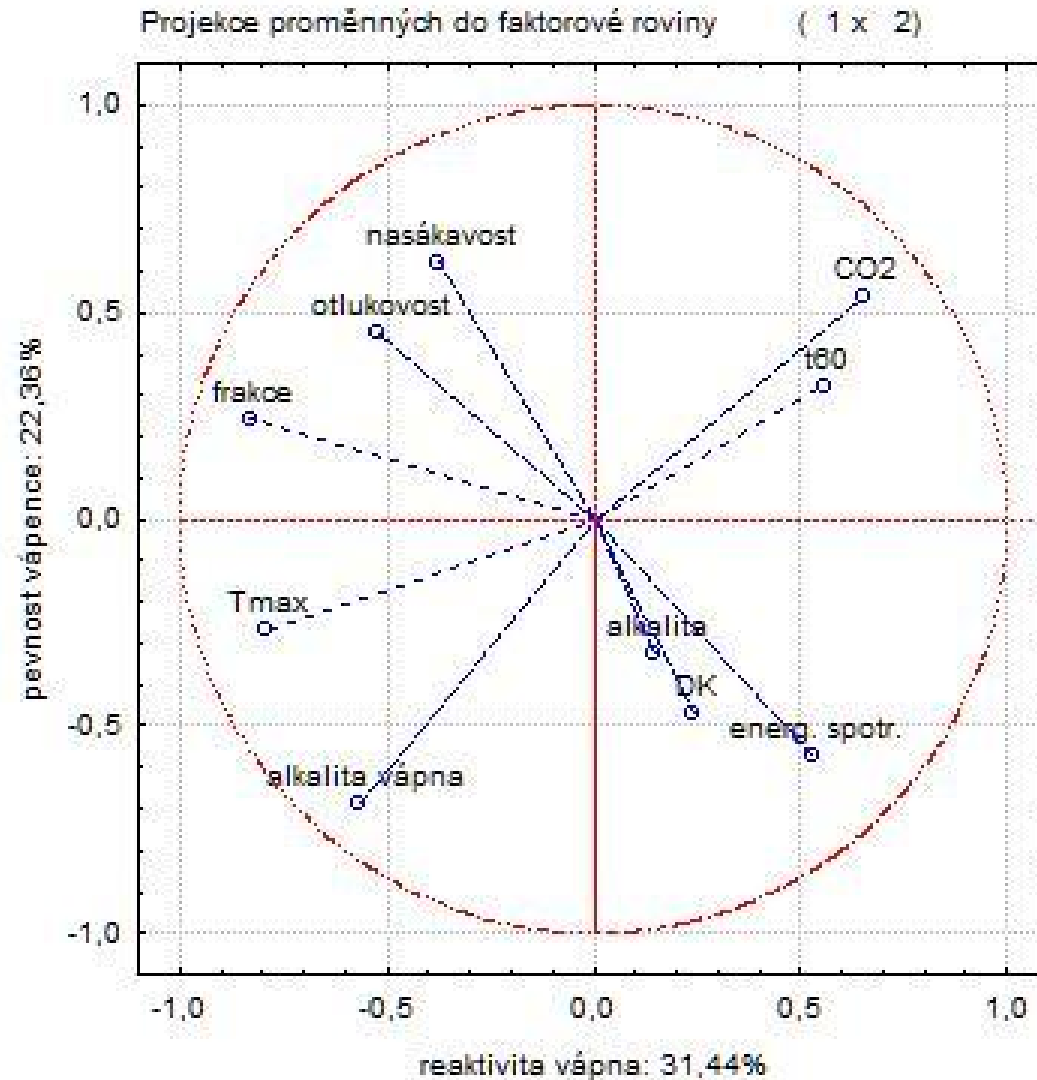


Výsledky I. a II. etapy zkoušení

Vápenec									Vápno			
Datum	Alkalita	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Kst	Nasákovost	Otlukovost	Alkalita	t ₆₀	T _{max}	CO ₂
	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[-]	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]	[min]	[°C]	[hm. %]
4.8.2009	54,96	0,32	0,58	0,12	0,28	3367	0,55;0,50;0,54	14,61	92,68	8	66,8	5,31
12.8.2009	55,25	0,26	0,68	0,13	0,26	2889	0,29;0,18;0,18;0,30;0,24	16,32		9,5		4,92
18.8.2009	55,34	1,05	0,57	0,15	0,31	3449	0,18;0,32	15,38	92,54	8,6	65,6	5,06
26.8.2009	54,63	0,3	1,3	0,17	0,26	1494	0,24;0,28;0,41;0,36	18,65	92,31	8	65,1	4,94
1.9.2009	55,01	0,29	0,7	0,15	0,35	2789	0,29;0,32;0,34;0,31	17,26	92,34	6	66,7	6
8.9.2009	55,32	0,23	0,63	0,13	0,39	3114	0,24;0,31;0,33;0,34	17,62	91,16	14,2	63	6,29
14.9.2009	55,03	0,29	0,68	0,14	0,34	2873	0,23;0,29;0,20;0,23;0,39	19,66	92,1	5,3	65,7	5,97
22.9.2009	55,3	0,3	0,59	0,15	0,34	3327	0,26;0,20;0,28;0,26;0,20	19,91	93,37	7,9	67	4,79
29.9.2009	55,19	0,28	0,73	0,12	0,37	2682	0,16;0,25;0,20;0,22;0,18	18,64	90,78	8,2	64,2	6,24
6.10.2009	54,61	0,65	1,59	0,21	0,42	1218	0,23;0,18;0,18;0,14;0,16	18,77	93,47	5,8	69,9	3,71
13.10.2009	55,03	0,27	0,84	0,11	0,39	2324	0,26;0,27;0,22;0,18;0,20	19,6	95,67	7,6	67,4	2,84
20.10.2009	55,04	0,46	0,94	0,19	0,38	2077	0,18;0,22;0,18;0,20;0,22	21	92,34	11,7	64,7	4,99
27.10.2009	54,69	0,38	0,8	0,19	0,34	2427	0,24;0,22;0,20;0,24;0,20	21,04	92,48	6,1		3,87
3.11.2009	55,13	0,33	0,66	0,18	0,34	2965	0,14;0,14;0,16;0,19;0,19	19,51	93,32	5,4	67,7	3,31
10.11.2009	54,96	0,15	0,86	0,1	0,35	2268	0,20;0,18;0,20;0,16;0,16	18,91	94,26	5,7	67,2	4,2
4.5.2010	54,3	0,28	0,47	0,4	0,47	4091	0,54;0,51;0,54;0,59	25,41	92,11	9,9	65,3	4,52
1.6.2010	55,14	0,33	0,58	0,14	0,38	3372	0,38;0,34;0,38;0,36;0,39	19,1	94,15	9,3	68,2	3,16
8.6.2010	55,43	0,28	1,16	0,09	0,24	1700	0,46;0,47;0,44;0,48	22,27	93,46	6,9	70,5	4,19
15.6.2010	55,39	0,24	0,39	0,07	0,24	5051	0,49;0,49;0,41;0,37	18,54	93,21	2,5	74,3	4,64
22.6.2010	55,08	0,12	0,28	0,05	0,29	6989	0,46;0,39;0,44;0,36;0,40	21,02	92,39	6,1	69	5,21
29.6.2010	54,92	0,2	0,5	0,07	0,3	3902	0,33;0,37;0,32;0,37	18,06	92,54	5,7	70,1	5,14

Vyhodnocení I. a II. etapy

Graf komponentních vah (PCA)



III. etapa

Testovaná vápna

	t_{60} (min)	CO ₂ (hm.%)	CaO + MgO (hm.%)
Vitošov	2,6	3,8	94,6
	6,7	4,0	93,2

Vliv přídavku cizích iontů - teorie

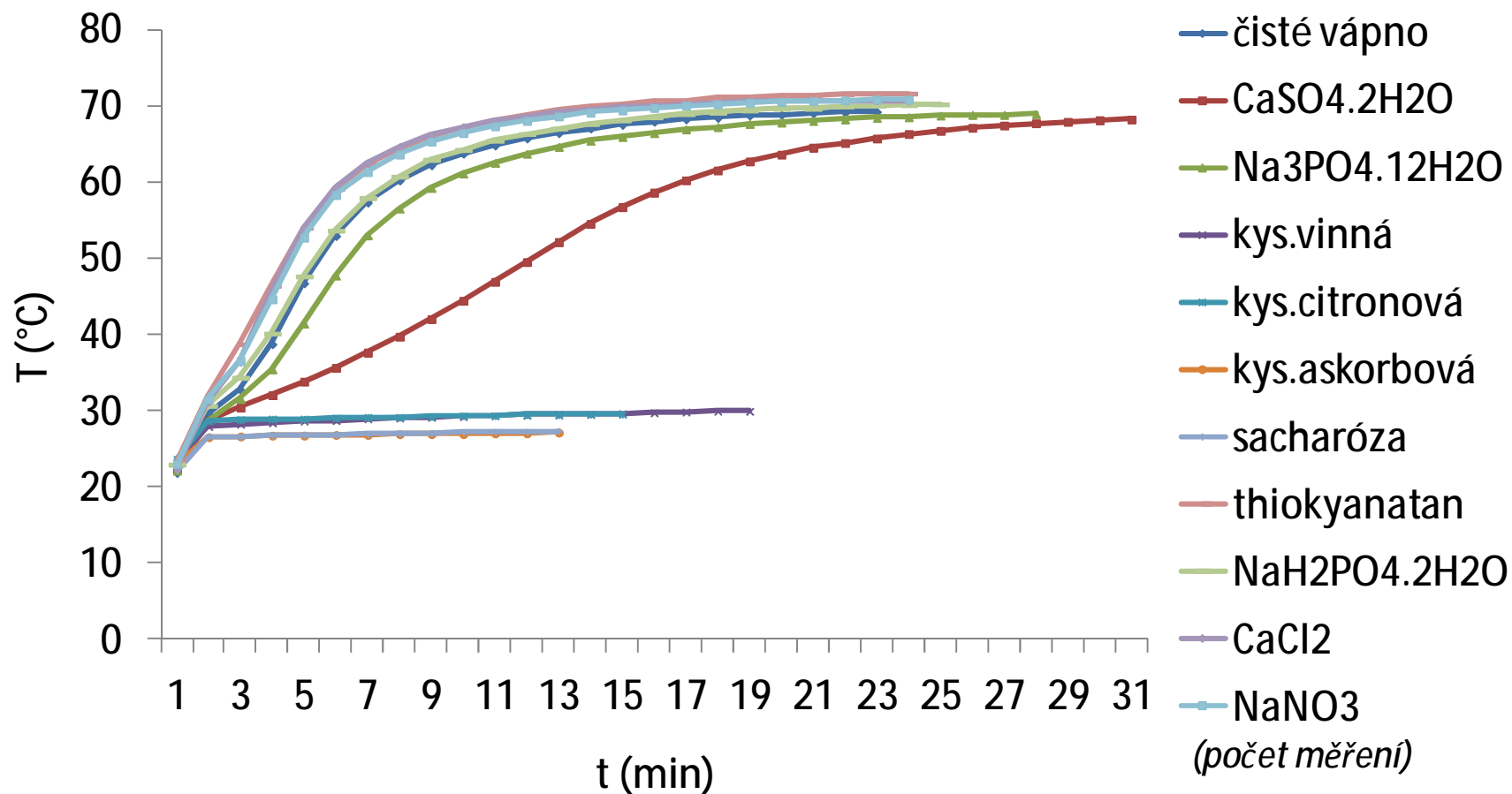
- sírany hydrataci vápna zpomalují, chloridy urychlují
- na rozpustnost vápenného hydrátu : sacharoza, chloridy, dusičnany rozpustnost zvyšují, sírany snižují
- alkohol, formaldehyd a povrchově aktivní látky použité při hydrataci vápna zvyšují jemnost a plasticitu vápenného hydrátu

Použité modifikátory

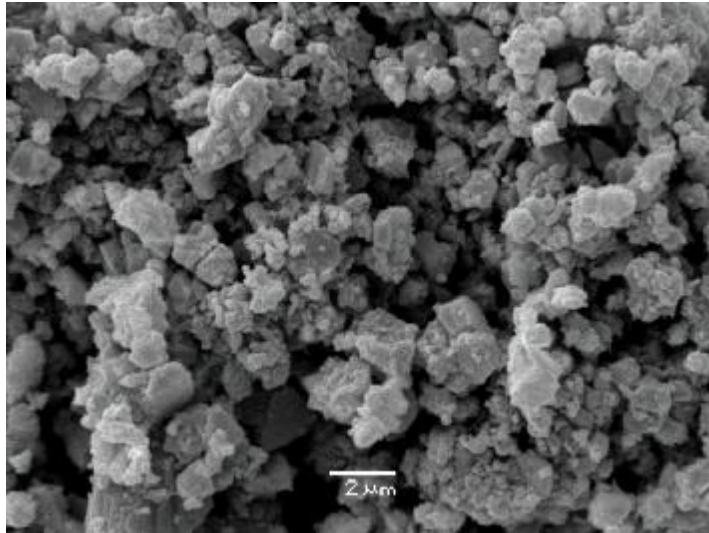
- $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , NaSCN , CaCl_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kyselina citrónová, kyselina vinná, kyselina askorbová a sacharóza.
- Použity v roztoku o koncentraci $c = 10 \text{ mmol.l}^{-1}$ a v pevné fázi o koncentracích od 0,13 - 1,6 hm%.
z celkové navážky k hydrataci

Výsledky III. etapy zkoušení

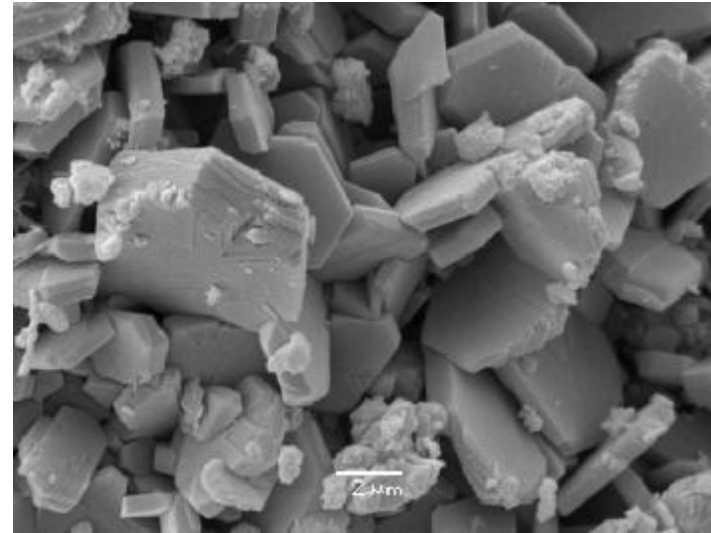
Hydratační křivky vitošovského vápna bez a s modifikátory



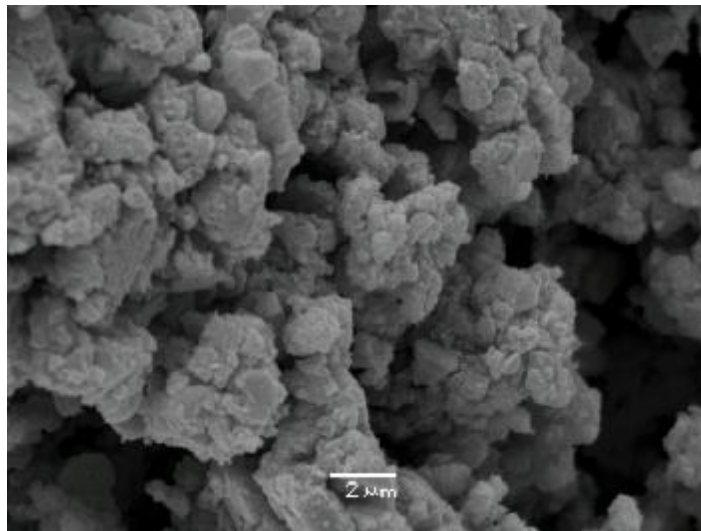
Mikrosnímky struktury vápna Vitošov



vysušená vápenná kaše bez modifikátoru

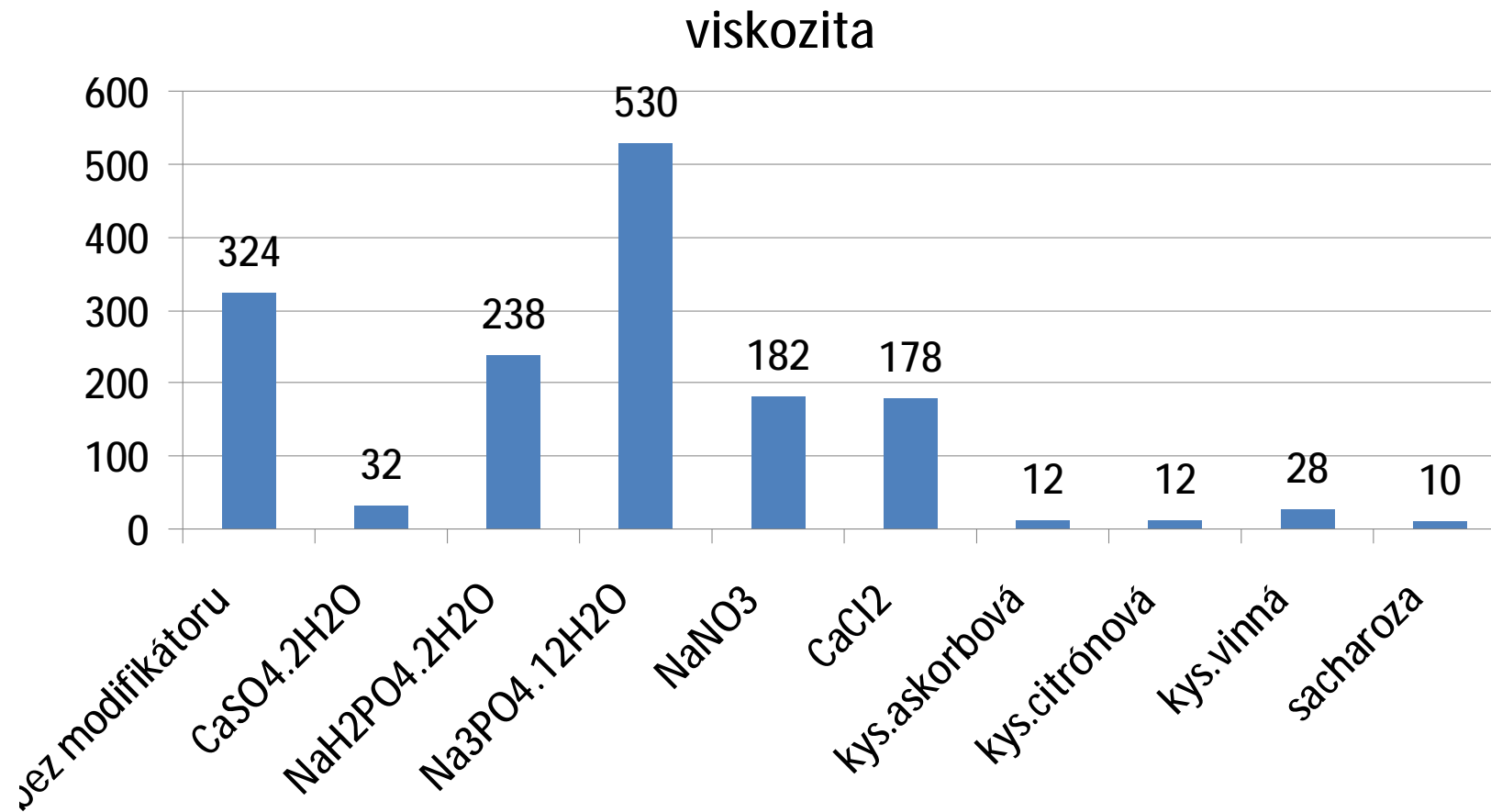


vysušená vápenná kaše se síranem vápenatým

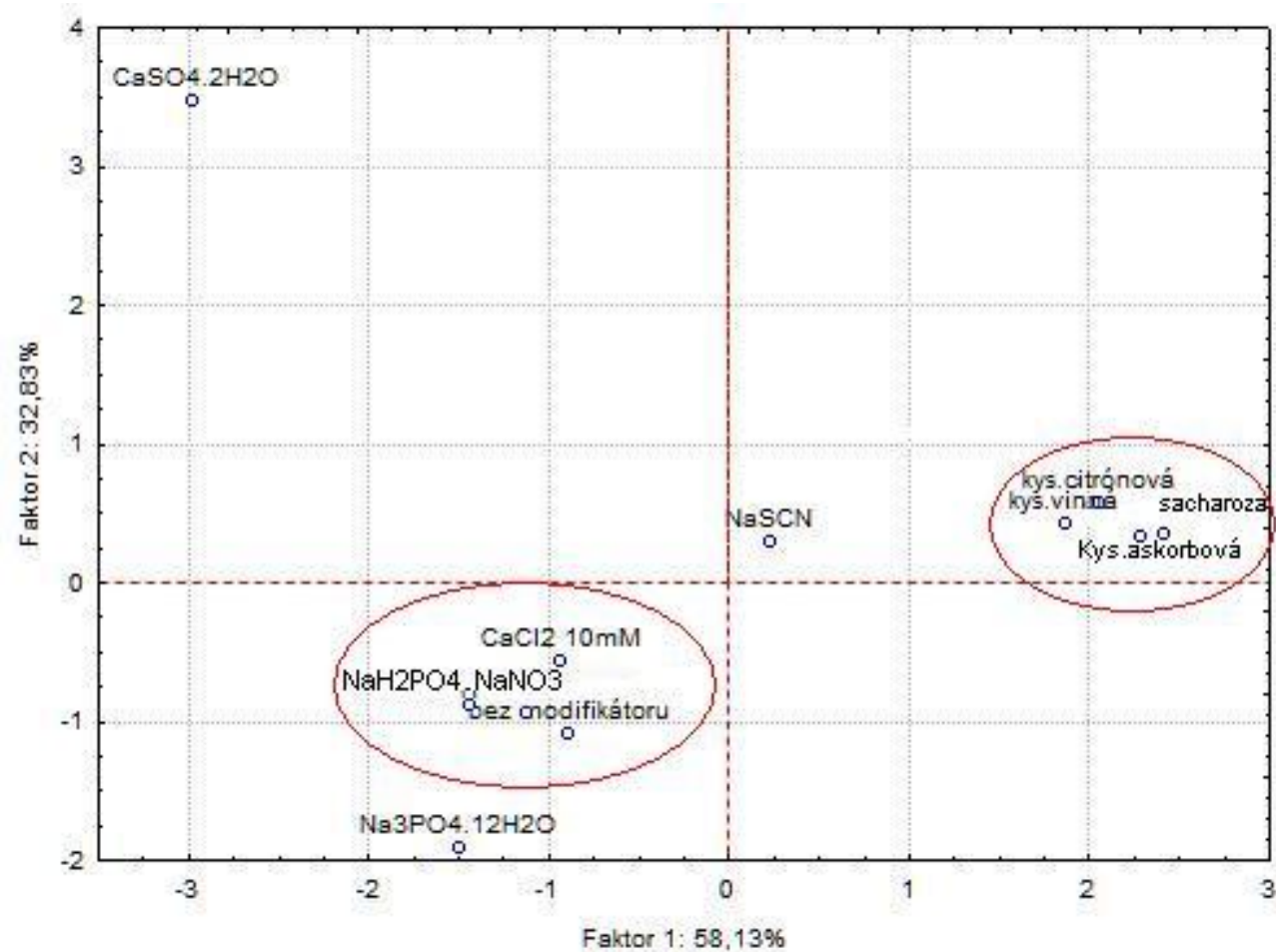


vysušená vápenná kaše s fosforečnanem sodným

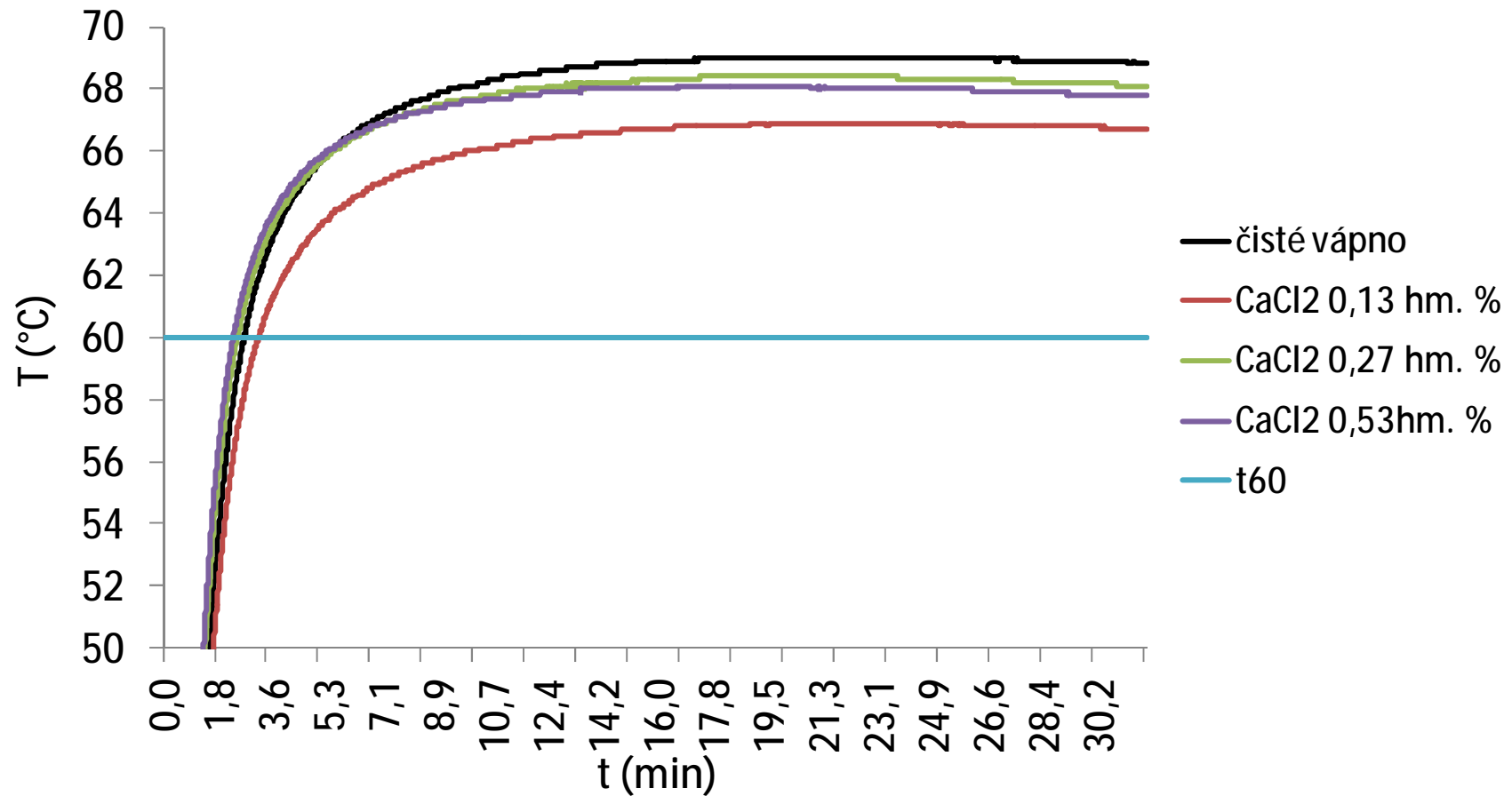
Viskozita vápenné kaše



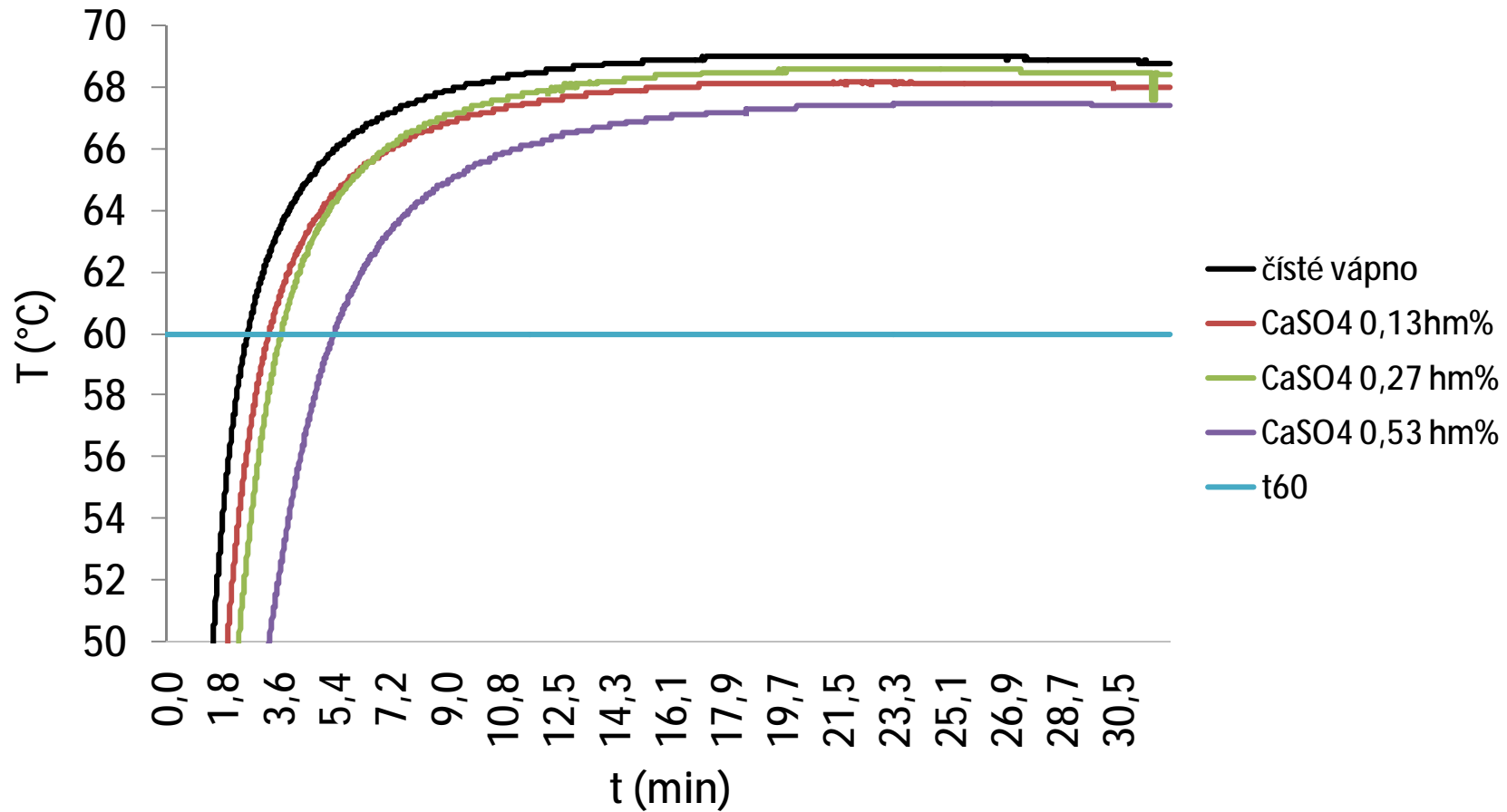
Graf komponentního skóre (PCA)



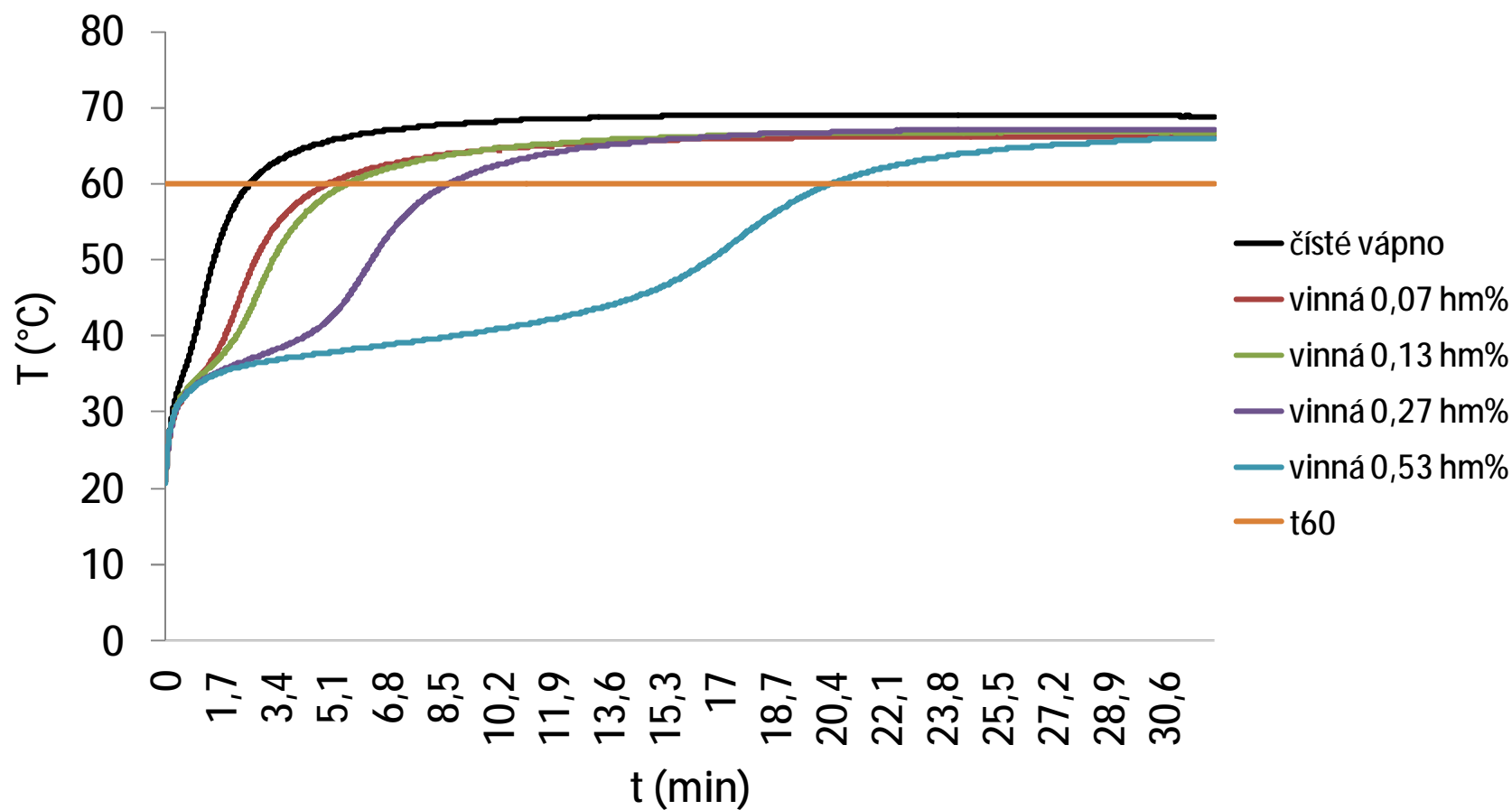
Hydratace vápna s modifikátory o různých koncentracích – CaCl₂



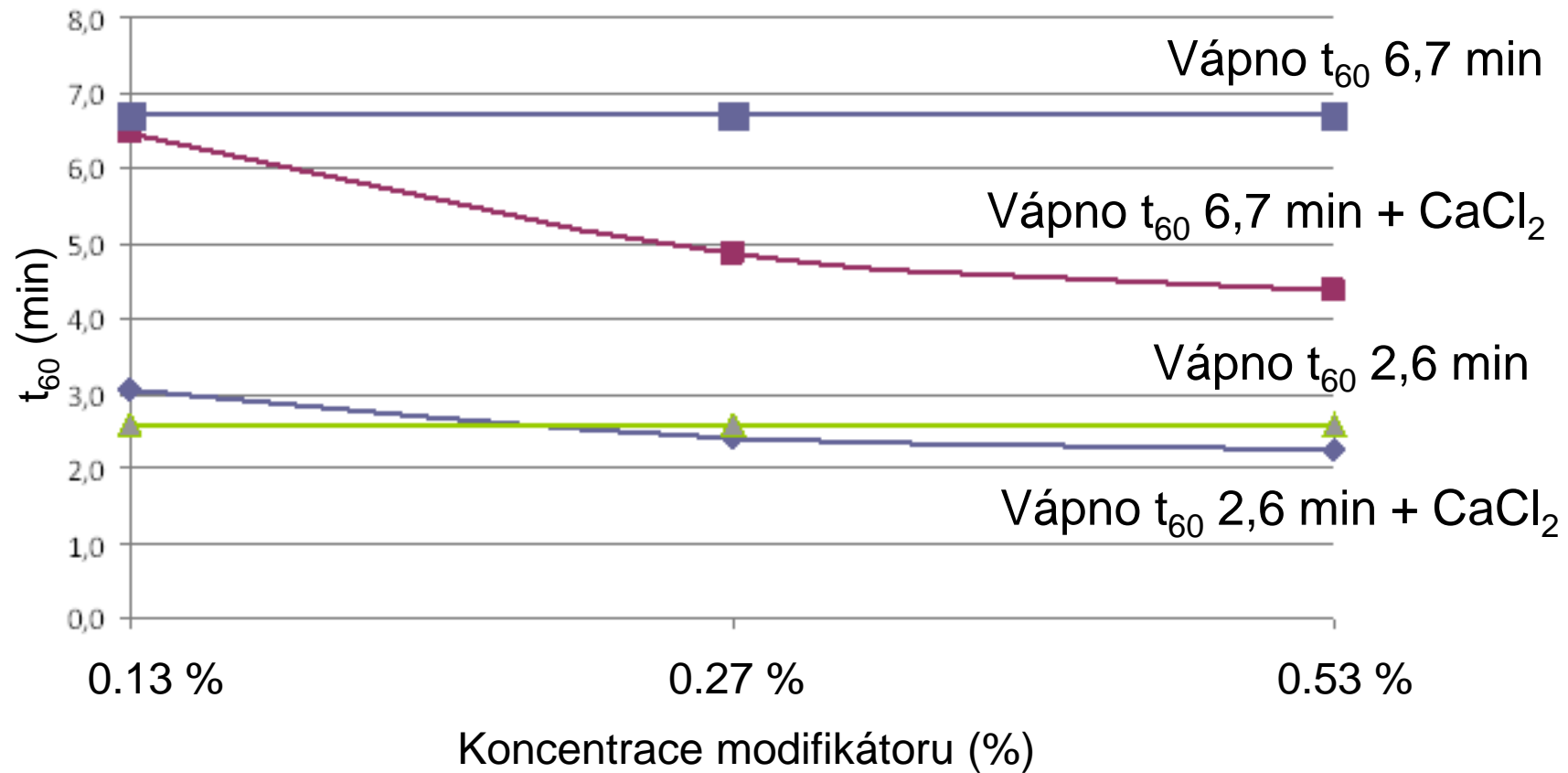
Hydratace vápna s modifikátory o různých koncentracích – CaSO₄



Hydratace vápna s modifikátory o různých koncentracích – kyselina vinná



Vliv modifikátoru na vápna s různou rychlostí hydratace



Závěr

- V případě stabilního chemického složení vápenců je pro chování vápence v peci určující jeho fyzikální vlastnosti jako je nasákavost a otlukovost.

Modifikátory ovlivňují:

- rychlost hašení
- velikost částic vápenné kaše
- viskozitu vápenné kaše

Poděkování

- Vedení VÁPENKY VITOŠOV s. r. o.
- Prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc.

Děkuji za pozornost!

