

## VYHOŘÍVÁNÍ UHLÍKATÝCH LÁTEK

### II. Aplikace modelu vyhořívání při využití úletových popílků v keramice

MAGDALENA VÍDENSKÁ

*Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

Došlo 8. 10. 1985

*Úletový popílek lze dobře využít v cihlářské výrobě, je-li splněna podmínka dostatečně dlouhé oxidační výdrž, jinak se ve výrobcích tvoří černá jádra a zhoršují se jejich vlastnosti. Při teplotách, při nichž se v průmyslu obvykle provádí oxidační výdrž, je proces vyhořívání řízen difúzí v pórech tělesa. Potřebnou délku oxidační výdrž lze vypočítat pro tělesa různých tvarů a velikostí na základě laboratorního testu.*

#### ÚVOD

Prísadou úletových popílků do keramických výrobních směsí se zabývala již řada prací. Jedná se o sekundární surovinu, jejíž využití v co možná nejširším měřítku může značnou měrou přispět k řešení naší ekologické situace [1,3—5].

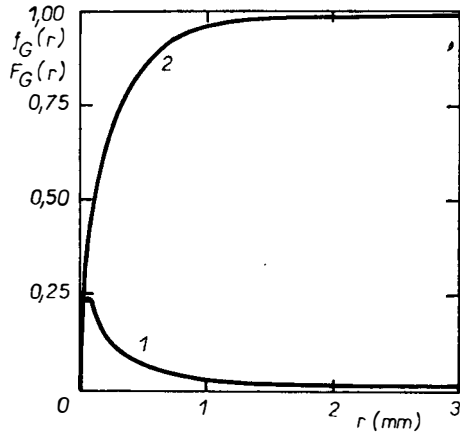
Již řadu let se popílků využívá ve spojení s betonem, například pro výrobu velkorozměrových stavebních dílců atp. V keramice, zvláště v cihlářství, lze popílků využít neméně efektivně, získají se zdicí materiály odlehčené, s vysokou tepelnou i zvukovou izolační schopností, avšak praktickému rozšíření těchto výrob brání v mnoha případech nutnost přizpůsobit pálicí proces specifickým nárokům na výrobní směsi obsahující popílek. V případě použití úletových popílků je třeba počítat s vyhoříváním uhlíkatých látek, které jsou v popílcích vždy přítomny jako nespálený zbytek původního uhlí, a tedy i v případě, že jíly použité ve výrobní směsi samy žádné uhlíkaté příměsi neobsahují, dostávají se do směsi tyto látky z popílku. Proto je třeba stanovit mechanismy a kinetické parametry oxidace těchto příměsí, aby bylo možno výrobky nezávadně vypálit v co možná nejkratším čase, aniž by došlo k poškození střepeu neadekvátní rychlostí a teplotou výpalu a aniž by na druhé straně ve střepeu zůstávala „černá jádra“.

#### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

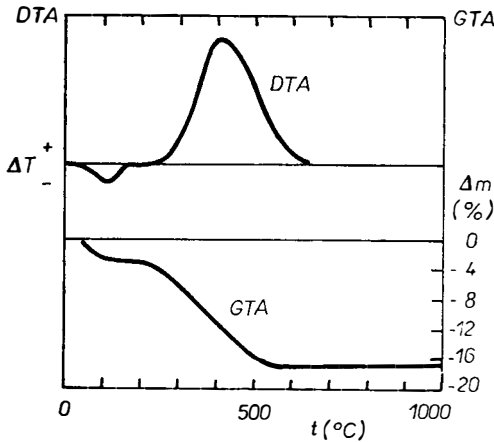
##### Charakteristika pokusných směsí

Modelové představy, uvedené v části I. této práce, byly aplikovány [2] na proces vyhořívání uhlíkatých látek ze směsí popílku, produkovaného teplárnou AZNP Mladá Boleslav, a jílu IB, těžného v lokalitě Skalná u Chebu, a dále ze směsi téhož popílku s běžnou cihlářskou surovinou, kterou používá závod Jirčany u Prahy. Důvodem pro tuto volbu plastických složek byla skutečnost, že jíl IB obsahuje vedle jílového minerálu kaolinitu jen velmi málo doprovodných látek, zejména sloučenin železa (o nich dokazuje práce [1], že značně ovlivňují průběh oxidace uhlíkatých látek). Naproti tomu jirčanská cihlářská surovina je zástupcem běžné zpracovávaných hlin bez zvláštních požadavků na jejich čistotu.

Na obr. 1 a 2 jsou uvedeny základní charakteristické vlastnosti popílku AZNP, jeho granulometrický a termický rozbor. Z křivky DTA a GTA je patrna zejména oblast teplot, v níž se oxidují přítomné uhlíkaté látky.



Obr. 1. Granulometrický rozbor popílku AZNP; 1 — frekvenční rozdělovací křivka  $f_G(r)$ , 2 — kumulativní rozdělovací křivka  $F_G(r)$ .



Obr. 2. Diferenční a gravimetrická termická analýza popílku AZNP.

Rentgenograficky byl v popílku AZNP zjištěn křemen, cristobalit, mullit a magnetit, v jílu IB kaolinit a muskovit, v hlíně Jirčany illit, křemen a kalcit.

Složení a označení pokusných směsí uvádí tabulka I. Směsi byly při vlhkosti 30% homogenizovány a vakuovány. Poté byly vytvářeny přetokovým lisováním na ručních formách vzorky tvaru koule o různé velikosti.

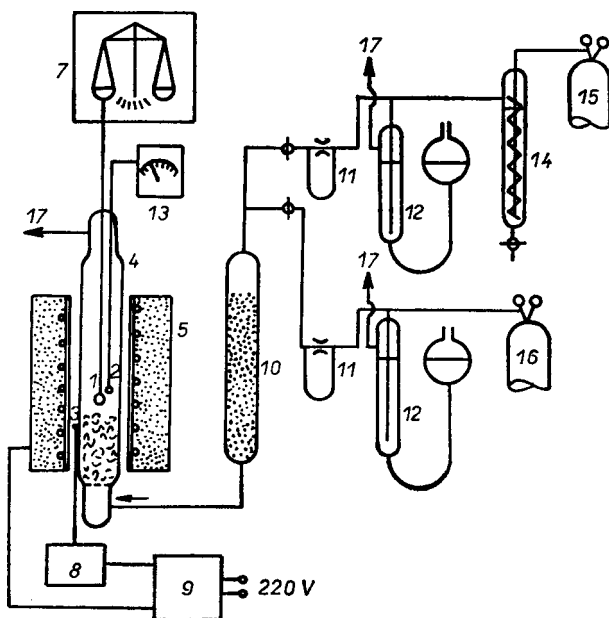
Tabulka I

Chemický rozbor použitých surovin (údaje uvedeny v hmot. %)

	Popílek A ZNP	Jíl IB	Hlína Jirčany
hmotnostní procenta			
z. ž.	13,72	13,72	5,31
SiO <sub>2</sub>	44,55	46,01	66,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,26	2,60	5,30
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,73	40,22	22,03
CaO	3,81	0	3,20
MgO	1,37	0	1,16
celkem	98,18	99,95	98,65

### Popis aparatury

Pro studium vyhořívání uhlíkatých látek byla navržena a použita aparatura, která umožňovala gravimetrické sledování průběhu oxidace za izotermních podmínek v definované atmosféře. Její schéma uvádí obrázek 3.



Obr. 3. Schéma aparatury, použité pro studium vyhořívání uhlíkatých látek; 1 — vzorek, 2 — měřicí termočlánek, 3 — regulační termočlánek, 4 — reaktor, 5 — pec, 6 — předehřívací zóna, 7 — váhy, 8 — regulátor teploty, 9 — autotrafo, 10 — sušicí kolona, 11 — průtokoměr, 12 — manostat, 13 — ukazatel teploty, 14 — dezoxidační kolona, 15 — inertní plyn, 16 — vzduch, 17 — odtah.

Tabulka II

Složení pokusných směsí

Směs	Popílek AZNP	Jíl IB	Hlína Jirčany
hmotnostní procenta			
M 40	40	60	—
R 20	20	—	80
R 30	30	—	70
R 40	40	—	60
R 50	50	—	50

## Metodika měření

Vzorek o známé hmotnosti byl nejprve temperován na požadovanou teplotu v atmosféře dusíku, aby mohly proběhnout všechny reakce, které nevyžadují oxidační prostředí (dehydroxylace jílových minerálů atd.). Poté bylo provedeno vlastní měření oxidace uhlíkatých látek v prostředí vzduchu. Údaje, získané sledováním hmotnostních změn vzorku při oxidaci byly převáděny na závislost dosaženého stupně konverze v daném čase podle vztahu

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{tk}},$$

kde  $m_0$  je hmotnost vzorku na počátku oxidace [g],  $m_t$  je hmotnost vzorku v čase  $t$  [g],  $m_{tk}$  je hmotnost vzorku po skončení oxidace (v čase  $t_k$ ) [g],  $X$  je stupeň konverze.

## VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Pro navržení rovnice, popisující kinetiku oxidace uhlíkatých látek v keramickém materiálu, je nezbytná znalost vlivu jednotlivých kroků reakce na celkovou reakční rychlost. Posouzení tohoto vlivu bylo pro jednotlivé teploty, při nichž bylo prováděno měření, ověřeno vizuálně na základě vzhledu částečně zreagovaného zkušebního tělíška (obr. 4 a 5). Konverze zkušebních tělíšek na těchto obrázcích je zhruba stejná, a to přibližně 0,8. Z obrázků je vidět, že u obou typů směsí je při 450 °C celková reakce rozhodujícím způsobem ovlivněna chemickou kinetikou vyhořívání uhlíkatých látek. Z vizuálního hodnocení vyplývá, že nedochází k vytvoření koncentračního profilu uhlíkatých látek uvnitř částečně zreagovaného tělíška. Koncentrace se mění v celém tělese stejnoměrně, nezávisle na vzdálenosti od povrchu. Při teplotě 550 °C probíhá reakce v difúzní zóně, nevytváří se ostré rozhraní a uplatňuje se tedy jak vliv difúze póry tělesa, tak vliv chemické kinetiky. Při teplotách 650 °C a vyšších je nezreagovaná část oddělena ostrým rozhraním od části zreagované. Reakce je tedy při těchto teplotách silně ovlivněna difúzí póry tělesa a je možno tento děj považovat za řídicí.

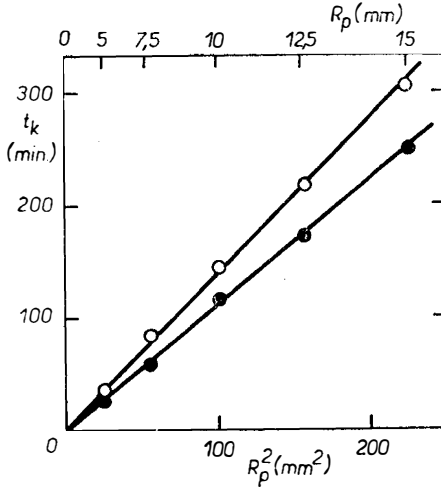
Za tohoto předpokladu by měla být doba, potřebná k dosažení úplné konverze, přímo úměrná čtverci charakteristického rozměru tělesa. Byly proto provedeny experimenty s tělísky o různém poloměru při 650 °C. Zjištěná data dobře vyhovují

takovéto lineární závislosti (obr. 6). Tím bylo potvrzeno, že již při 650 °C je rakční rychlost řízena difúzí plynů v pórech tělesa.

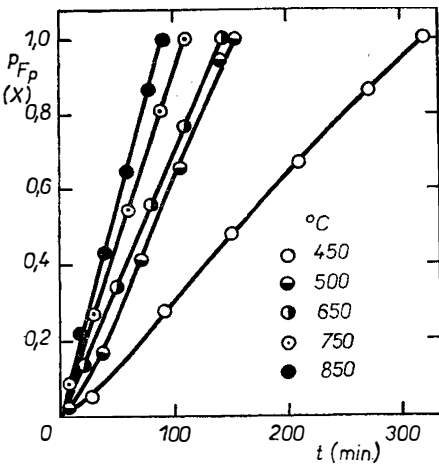
Jelikož bylo takto potvrzeno, že od 650 °C je rychlost reakce řízena difúzí uvnitř tělesa, byly naměřené závislosti stupně konverze na čase převedeny podle vztahů, uvedených v části I pro tento případ, na závislosti konverzní funkce  $p_{FP}(X)$  na čase. Pro kulová tělíska bylo tedy použito vztahu

$$p_{FP}(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X).$$

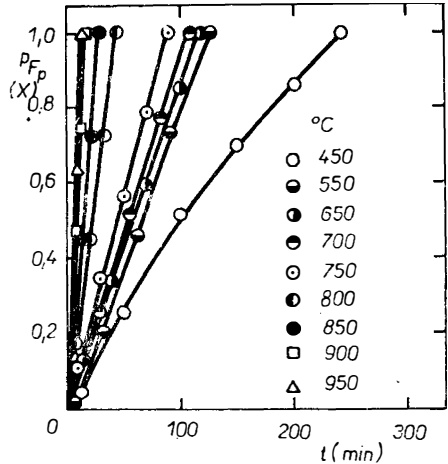
Získané závislosti jsou znázorněny na obr. 7 a 8. Pro srovnání byly podle téhož vztahu převedeny i naměřené závislosti pro teploty 450 a 550 °C. Z obrázků je vidět,



Obr. 6. Závislost doby, potřebné pro úplnou konverzi  $t_k$ , na poloměru  $R_p$  zkušebního tělíska.  $\circ$  — M 40,  $\bullet$  — R 40.



Obr. 7. Závislost konverzní funkce  $p_{FP}(X)$  na čase pro směs M 40, s teplotou jako parametrem.



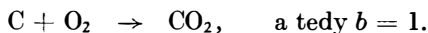
Obr. 8. Závislost konverzní funkce  $p_{FP}(X)$  na čase pro směs R 40, s teplotou jako parametrem.

že závislosti pro 650 °C a vyšší skutečně vykazují lineární průběh, což opět potvrzuje názor, že reakce je v této oblasti řízena difúzí. Křivky pro teploty 450 a 550 °C mají však esovitý tvar, který je typický v případě, že celková rychlost reakce je kromě difúze póry ovlivňována chemickou kinetikou. Je-li tedy při teplotách 650 °C a vyšších rychlost reakce řízena difúzí v pórech tělesa, lze dobu, potřebnou pro úplné vyhoření uhlíkatých látek, vypočítat podle vztahu

$$t_k = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_B R_p^2}{2F_p b D_e C_{A_0}},$$

kde  $R_p$  je charakteristický rozměr tělesa,  $F_p$  je tvarový faktor tělesa,  $(1 - \varepsilon)$  je objemový podíl pevného reaktantu,  $\rho_B$  je molární hustota pevného reaktantu,  $C_{A_0}$  je koncentrace plynného reaktantu v hlavním proudu plynu a  $b$  je stechiometrický koeficient příslušné reakce.

Hodnoty veličin  $R_p$  a  $F_p$  vyplývají z geometrie příslušného tělesa, objemový podíl pevného reaktantu lze experimentálně určit jako objem tělesa zmenšený o objem inertní látky a objem pórů přítomných v tělese. Molární hustotu  $\rho_B$  lze pro případ vyhořívání uhlíkatých látek přítomných v úletovém popílku aproximovat molární hustotou uhlíku. Koncentrace kyslíku v hlavním proudu plynu  $C_{A_0}$  vyplývá z podmínek výpalu, pro hodnotu veličiny  $b$  se pak ukázalo, že lze použít rovnice



Je-li laboratorním pokusem stanovena  $t_k$ , je možno pro dané podmínky experimentu vyhodnotit  $D_e$  a tuto hodnotu pak použít pro výpočet  $t_k$  při průmyslovém výpalu pro tělesa jiných tvarů a rozměrů, vyrobená z této směsi.

## Z Á V Ě R

Ukazuje se, že při teplotách, při nichž se obvykle v průmyslu provádí tzv. „oxidační výdrž“, to je při teplotách kolem 700 °C, je proces vyhořívání řízen difúzí v pórech tělesa. Odpovídá tomu při nedostatečně dlouhé oxidační výdrži tvorba černých jader, ke které by nemohlo dojít, jak bylo ukázáno, kdyby byl proces vyhořívání řízen chemickou kinetikou.

Na základě laboratorních dat, která musí být získána za týchž podmínek, za nichž má být proveden průmyslový výpal, lze podle vztahů, odvozených na základě modelové představy, vypočítat dobu, potřebnou k úplnému vyhoření uhlíkatých látek, pro tělesa různých tvarů a velikostí. Tato doba je přímo úměrná čtverci charakteristického rozměru tělesa.

## Literatura

- [1] Srbek F.: Kandidátská disertační práce, VŠCHT, FCHT, KTS, Praha 1961.
- [2] Videnská M.: Kandidátská disertační práce, VŠCHT, FCHT, KTS, Praha 1980.
- [3] Přednášky ze symposia zemí RVHP o technologických a technickoekonomických otázkách málo- a bezodpadových technologií, Drážďany, březen 1976.
- [4] Výzkum využití užitkových složek z nerostných surovin a odpadů; výzkumná zpráva státního úkolu C-52-347-105, VŠCHT.
- [5] Nové technologie pro výrobu cihel a tvarovek s použitím popílků; výzkumná zpráva státního úkolu C-12-326-102, VÚSH Brno 1977 a 1978.
- [6] Videnská M.: Silikáty 30, 33 (1986).

## ВЫГОРАНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

### II. Применение модели выгорания с использованием золы-уноса в керамике

Магдалена Виденска

*кафедра технологии силикатов Химико-технологического института  
166 28 Прага 6*

Одним из условий использования золы-уноса при производстве керамических материалов является возможность их безвредного обжига. Время окислительной выдержки, необходимой для удаления примесей углеродистых веществ, можно установить расчетом на основании лабораторных кинетических данных. Было установлено, что при температурах, при которых обыкновенно в промышленном обжиге проводят окислительную выдержку, процесс выгорания управляется диффузией в порах тела. Свидетельством того кроме пр. является появление черных ядер при недостаточном времени окислительной выдержки. В таком случае при одинаковых условиях время выдержки, необходимое для полного выгорания углеродистых веществ прямо пропорционально квадрату характеристического размера тела и время выдержки окисления приходится для данной керамической смеси устанавливать на основании формы и размера обжигаемых изделий.

*Рис. 1. Гранулометрический анализ золы-уноса из завода AZNP; 1 — кривая распределения  $f_G(r)$ , 2 — кумулятивная кривая распределения  $F_G(r)$ .*

*Рис. 2. Дифференциальный и гравиметрический анализы золы-уноса из завода AZNP*

*Рис. 3. Схема аппаратуры, используемой для исследования выгорания углеродистых веществ: 1 — образец, 2 — измерительный термозлемент, 3 — регуляционный термозлемент, 4 — реактор, 5 — печь, 6 — зона подогрева, 7 — весы, 8 — регулятор температуры, 9 — автограф, 10 — осушительная колонна, 11 — расходомер, 12 — маностат, 13 — показатель температуры, 14 — раскислительная колонна, 15 — инертный газ, 16 — воздух, 17 — отвод.*

*Рис. 4. Характеристика хода реакции — смесь M 40, температура обжига слева 450, 550, 650, 750, 850 °C, конверсия приблизительно 0,8 у всех образцов.*

*Рис. 5. Характеристика хода реакции — смесь R 40, температура обжига слева 450, 550, 650, 750, 850 °C, конверсия приблизительно 0,8 у всех образцов.*

*Рис. 6. Зависимость времени, необходимого для полной конверсии  $t_k$  от параметра  $R_p$  испытуемого тела: ○ — M 40, ● — R 40.*

*Рис. 7. Зависимость конверсионной функции  $r_{FR}(X)$  от времени для смеси M 40, с температурой в качестве параметра.*

*Рис. 8. Зависимость конверсионной функции  $r_{FR}(X)$  от времени для смеси R 40 с температурой в качестве параметра.*

## BURNING OUT OF CARBONACEOUS SUBSTANCES

### II. Application of the burning-out model in the utilization of fly-ash in ceramics

Magdalena Videnská

*Department of the Technology of Silicates, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6*

Satisfactory firing of ceramics containing additions of fly-ash is one of the basic conditions for the utilization of this material in the manufacture of ceramic ware. The time of holding required for oxidation and thus elimination of carbonaceous substances, can be determined by calculation on the basis of laboratory kinetics data. The way such data are obtained is demonstrated on two ceramic mixes. It was found that at the temperatures of oxidation holding under operational conditions, the burning-out process was controlled by diffusion through the body pores, as also indicated by the occurrence of numerous black cores resulting from an inadequately long time of oxidation holding. Under otherwise identical conditions, the time

required for complete burning out of carbonaceous substances is then directly proportional to the characteristic body dimension squared, and the time of oxidation holding has to be determined, for a given ceramic mixture, according to the shape and size of the ware being fired.

Fig. 1. Granulometric analysis of AZNP fly-ash;

- 1 — frequency distribution curve  $f_G(r)$ ,  
2 — cumulative distribution curve  $F_G(r)$ .

Fig. 2. Differential and gravimetric thermal analysis of AZNP fly-ash.

Fig. 3. Schematic diagram of the apparatus used in the study of burning out of carbonaceous substances; 1 — sample, 2 — measuring thermocouple, 3 — control thermocouple, 4 — reactor, 5 — furnace, 6 — preheating zone, 7 — balance, 8 — temperature controller, 9 — autotransformer, 10 — drying column, 11 — flowmeter, 12 — manostat, 13 — temperature indicator, 14 — deoxidation column, 15 — inert gas, 16 — air, 17 — exhaust.

Fig. 4. Character of the reaction course — mix M 40, firing temperature from the left 450, 550, 650, 750, 850 °C, conversion about 0.8 for all the samples.

Fig. 5. Character of the reaction course — mix R 40, firing temperature from the left 450, 550, 650, 750, 850 °C, conversion about 0.8 for all the samples.

Fig. 6. The time required for complete conversion,  $t_k$ , vs. radius  $R_p$  of the test specimen. ○ — M 40, ● — R 40.

Fig. 7. Conversion function  $p_{FP}(X)$  vs. time for mix M 40, with temperature as parameter.

Fig. 8. Conversion function  $p_{FP}(X)$  vs. time for mix R 40, with temperature as parameter.

SPOLEČNOST MATERIALS RESEARCH SOCIETY pořádala ve dnech 1.—6. 12. 1986 v Bostonu své pravidelné výroční zasedání (1986 Fall Meeting). Toto zasedání bylo rozděleno do 22 specializovaných sympozií, které se zabývaly problematikou materiálového výzkumu. Názvy jednotlivých sympozií charakterizují široký záběr činnosti této společnosti: Sympozium A — Interakce svazku paprsků s pevnou hmotou

B — Chemické procesy na povrchu pevných látek vyvolávané fotony, částicemi a plazmou

C — Vědecké a technologické otázky vytváření mikrostruktur (materiály pro elektroniku)

D — Povrchy, mřížky a tenké filmy

E — Pokroky ve strukturální keramice (ceramics)

F — Deformace, rozrušování a lomy v polymerech

G — Vědecké a technologické otázky rychle kalených slitin

H — Vysokoteplotní uspořádané intermetalické slitiny

I — Charakteristika defektů v materiálech

J — Fyzikální a chemické vlastnosti vnějších tenkých kovových vrstev a povrchy slitin

K — Vrstevnaté grafitové kompozity

L — Vědecké základy likvidace nukleárních odpadů

M — Vývoj mikrostruktury během hydratace cementu

N — Popílek, produkty spalování uhlí, charakteristika, použití (III)

O — Materiály vytvořené za podmínek snížené gravitace v kosmickém prostoru

P — Materiály pro optická vlákna a jejich vlastnosti

Q — Semimagnetické polovodiče

R — Materiály pro infračervené detektory a zdroje

S — Supravodivé materiály

T — Mezifázové povrchy v materiálové vědě

U — Lomové aspekty materiálů

V — Mnohasložkové ultrajemné mikrostruktury

X — Pokrok v materiálovém výzkumu

Z každého sympozia je vydáván sborník s přednesenými přednáškami v rozsahu více než 100 stran.

(Materiály MRS, 1986)

Škvára