

Využití odpadu z mramorového průmyslu jako částečné náhrady za cement – vliv mramorové moučky na proces hydratace Portlandského cementu

Zdeněk Prošek, Jan Trejbal, Pavel Tesárek

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, ČR

e-mail: zdenek.prosek@fsv.cvut.cz

Souhrn

Článek se zaměřuje na problematiku recyklace odpadu z průmyslu na těžbu a zpracování vápencového mramoru. Jedná se o použití mramorové moučky, která vznikla pomletím mramorového kalu a odprašků, jako částečné náhrady za Portlandský cement. Přímě je řešen efekt odpadní mikromleté mramorové moučky na průběh hydratace Portlandského cementu a celkový vliv mramorové moučky v mikrostruktuře výsledného cementového kompozitu. V průběhu experimentu byly použity metody, jako je kalorimetrie pro zjištění vývinu hydratačního tepla a tím i zjištění vlivu v průběhu hydratace a elektronová mikroskopie s prvkovou analýzou pro určení výsledného produktu. Výsledky jsou porovnávány s referenčním vzorkem složeným z Portlandského cementu.

Klíčová slova: mramorová moučka, náhrada za Portlandský cement, kalorimetrie, prvková analýza

Úvod

Velká poptávka mramoru na vývozních trzích vedla ke zvýšení produkce. Důležitým faktorem je množství vytěženého kamene bez ohledu na množství vzniklého odpadu. Výrobní linky na těžbu a zpracování kamene tvoří dva druhy odpadů. První je ve formě drtí, které vznikají vyřazením mramorových bloků z linky kvůli jejich špatnému tvaru nebo pokud jsou bloky rozbité nebo popraskané. Produkce tohoto odpadu je velká, ale jeho aplikace je natolik účinná ve formě kameniva a štěrku, že tento odpad nevytváří žádná ekologická rizika. Druhá forma odpadů je mramorový kal a odprašky, který vznikají během těžby a řezání bloků mramoru nebo během finálního procesu broušení a leštění. Množství vyprodukovaného odpadu se odhaduje například pro Egyptskou oblast na jeden milion tun ročně [1]. Množství vyprodukovaného odpadu není jen spojeno s méně vyspělými zeměmi, jako jsou země středního východu, ale také s Evropou, kde například v Portugalsku se množství vyprodukovaného odpadu odhaduje na 600 tisíc tun ročně [2]. Podle odhadu 10 až 20 % odpadu je dále zpracováno a použito [3]. Nejčastějším použitím je v silniční infrastruktuře, jako plnivo v asfaltu nebo v podkladních vrstvách [4]. Zbylý nepoužitý odpad je ukládán v blízkosti továren bez ohledu na jejich možné využití a tím působí vážné problémy pro životní prostředí. Z těchto důvodů je důležité vytvořit aplikaci těchto odpadů, která by měla za následek zlepšení bezpečnosti a ochrany zdraví snížením prachových částic ve vzduchu, snížení ceny za skladování, dopravu a manipulaci s odpady a vytvoření možnosti potenciálních příjmů z prodeje recyklátů [5].

Jednou z možností je využití odpadu jako částečné náhrady za Portlandský cement, kde by mohl mít recyklát pozitivní vliv na vlastnosti. Výsledné vlastnosti cementové matrice jsou přímo závislé na složení. Výsledná cementová matrice je složena z plno fází. Největší zastoupení z fází má C-S-H gel (hydrosilikát), který je dále tvořen tobermorit, afwillit, hillebrandit, xonotlit a dalšími ještě nezjištěnými fázemi. Dále se v cementové matici objevují hydroalumináty, sádrovce, etringit, fáze vzniklé hydratací feritů a portlandit (CH krystaly) [6]. Existuje několik prací, které řeší možnost náhrady cementu mramorovým kalem a výsledkem jsou dvě protichůdná zjištění. První tvrzení je popsáno ve studii, kterou napsal Demirel [7] z Technické univerzity Firat v Turecku. Zjistil pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu, že po přidání mramorového kalu do cementového kompozitu dojde ke změně velikosti CH krystalů. Ve směsi bez mramorového kalu vznikají velké CH krystaly. Zatímco u směsi, kde byl použit mramorový kal, vznikají velmi malé CH krystalky, které jsou rozptýlené přes celou matici. Uvedený efekt vysvětluje tím, že jemná zrna kalu působí v cementovém kompozitu jako nukleační centra pro růst CH krystalů a urychlují hydrataci silikátových a aluminátových fází [8].

Druhé tvrzení je popsáno v práci od autorů Aliabdo a kol. [9]. Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu ukázali, že morfologie vnitřních struktur cementových past s a bez mramorového kalu není

navzájem od sebe výrazně odlišný, tzn., že mramorový kal nemá žádnou znatelnou roli během procesu hydratace a tím v novém produktu pouze zastává roli inertního plniva.

S vývojem techniky vznikají nové možnosti jak potvrdit nebo vyvrátit možná tvrzení o zapojení mramorového kalu během hydratace. Jednou z možností je úprava mramorového kalu pomocí metody vysokorychlostního mletí [10], kde výsledná mikromletá mramorová moučka má větší měrnou hmotnost a tím i možnou větší reaktivitu [11]. Uvedený způsob recyklace byl už úspěšně použit pro recyklaci betonu [12].

Materiály a Vzorky

Jako referenční materiál byl zvolen Portlandský cement CEM I 42.5 R od firmy Českomoravský beton, a.s. se závodem umístěním v Radotínu. Jedná se o cement používaný pro betony běžných až vyšších pevnostních tříd a pro malty a omítky. Hlavní složku tvoří Portlandský slínek se zastoupením od 95 do 100 hm. %. Zbýlé množství tvoří doplňující složky.

Pro zkoumání možnosti náhrady cementu mikromletou mechanicky aktivovanou mramorovou moučkou byl zvolen mramorový kal, který vznikl během řezání, broušení a leštění vápencového mramoru a který pochází z průmyslové oblasti umístěné na západním břehu Jordánu. Mramorový kal byl hrudkovitý a obsahoval shluky zrn. Ve spolupráci s firmou LAVARIS byl tento mramorový kal pomlet na vysokorychlostních mlýnech z důvodu lepší zpracovatelnosti, zlepšení vlastností mramorového kalu a zvýšení měrného povrchu. Pro tento účel byl použit vysokorychlostní mlýn typu SBD 600 s výkonem 2x30kW vybavený patentovanými břitzy. Použity byly dva režimy mletí s volbou dvou typů upravených rotorů s variantami osazených mlecích elementů. V prvním případě se jednalo o element ve formě patentovaných pinů o průměru 400 mm a v druhém případě se jednalo o patentované zuby o průměru 150 mm. V obou případech rychlost mletí byla nastavena na hodnotu 300 m/s. Výsledkem vysokorychlostního mletí byla mikromletá mramorová moučka.

Pro výzkum byly vytvořeny dvě sady vzorků. První sada byla použita pro testování pomocí kalorimetrie, tvořily ji cementové pasty s různým množstvím mikromleté mramorové moučky. Směs M0 sloužila jako referenční a obsahovala pouze cement. Směsi M5 až M50 obsahovaly Portlandský cement a náhradu ve formě mikromleté mramorové moučky v 5, 10, 15 a 50 hm. % (Tabulka 1). Vodní součinitel tj. hmotnost vody ku celkové hmotnosti suché směsi byl 0,45.

Tabulka 1: Složení jednotlivých testovaných směsí.

Směs	Procentuální náhrada	Cement (CEM I 42.5 R) [g]	Mikromletá mramorová moučka [g]	Voda [g]
M0	0 hm. %	80	0	36
M5	5 hm. %	76	4	36
M10	10 hm. %	72	8	36
M15	15 hm. %	68	12	36
M50	50 hm. %	40	40	36

Druhá sada sloužila pro testování pomocí elektronového mikroskopu. Pro zkoumání vzorků a materiálů na nano/ mikro úrovni byly vytvořeny dva mikroskopické nábrusy. První byl vytvořen smícháním mikromleté vápencové moučky s epoxidovou pryskyřicí a sloužil pro zkoumání velikosti a tvaru zrn a pro prvkovou analýzu samotného recyklátu. Druhý vzorek se stával ze zatvrdlé cementové pasty, jejíž suchá směs byla tvořena z 50 hm. % portlandským cementem a z 50 hm. % recyklovanou mikromletou mramorovou moučkou. Jednalo se o zatvrdlý vzorek M50 z kalorimetrického měření.

Před vytvoření nábrusů bylo nutné vyplnit prostor pórů vhodnou látkou tak, aby nedocházelo k uvolňování zrn materiálů během přípravy vzorků. Pro tento účel byla využita metoda vakuové impregnace vzorků epoxidovou pryskyřicí (Epofix Kit). Nábrusy byly připraveny na stroji Tegramin od firmy Struers. Vzorky byly broušeny a leštěny ve více krocích pro dosažení co nejlepší kvalitu povrchu vzorků. Pro každý vzorek byl vyhotoven různý postup přípravy, z důvodu rozdílného materiálu.

První vzorek, tedy samotná recyklovaná mikromletá vápencová moučka je homogenní a nereaguje s vodou, proto bylo možné použít smirkové papíry a lubrikant na vodní bázi. V prvním kroku byl použit smirkový papír s hrubostí 220 zrn/cm², aby odstranil největší nerovnosti po řezání. V dalších krocích byl použit jemnější smirkový papír a to: 500 zrn/cm², 1200 zrn/cm², 2000 zrn/cm² a 4000 zrn/cm². Každý krok trval 2 minuty a přítlak na vzorek byl 5 N. V posledním kroku byly vzorky ručně leštěny za použití 1/4 µm emulze s obsaženými nanodiamanty po dobu 1 minuty.

Druhý vzorek je už tvořen z více fází, proto jsme použili pláty s diamanty, který tato nehomogenita neovlivní a během procesu broušení a leštění vzorku nedochází ke tvorbě reliéfu. Navíc cement reaguje s vodou, takže byl použit lubrikant na bázi alkoholu. V prvním kroku bylo použito MD-Piano 500 (odpovídající drsnost smirkovému papíru 500 zrn/cm²) a v dalších krocích MD-Piano 1200, MD-Piano 2000 a MD-Piano 4000. Doba broušení a leštění byla několik hodin z důvodu toho, že bylo leštění a broušení prováděno bez přítlaku.

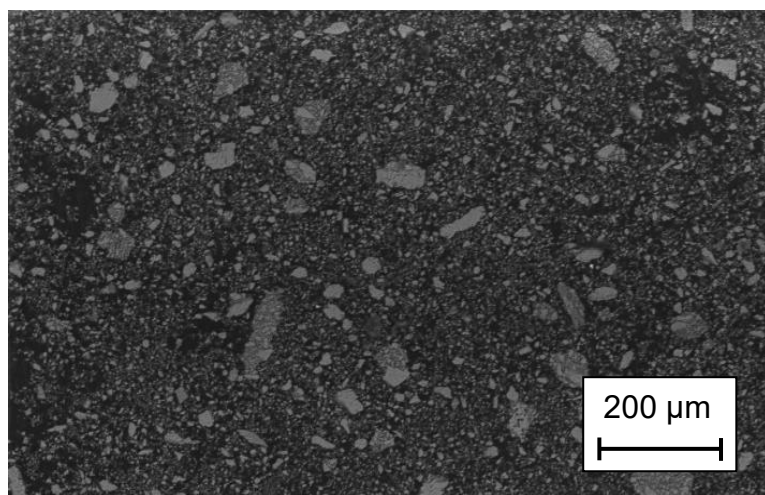
Nakonec byly oba vzorky naprášeny vrstvou uhlíku v tloušťce 30 nm pro zlepšení potřebné povrchové vodivosti vzorku a zlepšení kvality analýzy.

Experimentální Metody a Výsledky

Pro zjištění vlivu mikromleté mramorové moučky na proces hydratace Portlandského cementu byl měřen vývin hydratačního tepla. Měření vývinu hydratačního tepla bylo prováděno na kalorimetru TAM Air. TAM Air je isothermní kalorimetr pro přesné stanovení tepelného toku (produkce i spotřeby) a množství vyprodukovaného tepla. Pro měření bylo použito celkem 10 komor (pro každou směs dvě komory). Směsi byly podrobeny 7 dennímu měření vývinu hydratačního tepla při stálé teplotě 20 °C. Směsi byly uloženy v plastových uzavíratelných nádobkách, které byly před vložením do kalorimetru popsány, zváženy a nakonec zhuštěny. Každá nádobka obsahovala přibližně 25 až 38 g směsi. Výstupem z kalorimetrického měření byl tepelný tok ve W. Výsledky z kalorimetrického měření byly na základě hmotností směsí v nádobce převedeny na hodnoty vztažené na 1 g cementu.

Pro mikroskopickou strukturální a prvkovou analýzu byl použit rastrovací elektronový mikroskop se Schottkyho katodou FEG SEM Merlin ZEISS, který je umístěn v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy na Univerzitním centru energeticky efektivních budov. Kvalitativní a kvantitativní analýza chemického složení vzorků byla provedena pomocí rentgenové mikroanalýzy a to přímo energiově-disperzním spektrometrem (EDS) od firmy Oxford Instruments. Na první vzorek byla použita metoda point ID, kde byly zkoumány pouze vybrané oblasti, kde je mramorový vápenec. Druhý vzorek byl zkoumán pomocí liniových skenů. Uvedená metoda nejlépe popisuje možný vliv mikromleté mramorové moučky na výsledný produkt. V průběhu analýz bylo nastavení mikroskopu takové že: urychlovací napětí bylo 10kV, proud 1 nA, vzdálenost pracovního stolku 8,5 mm, čas měření jednoho bodu 50 µs a rozlišení 1024 px.

Z výsledků z mikroskopické prvkové analýzy lze stanovit složení recyklované mikromleté vápencové moučky. Na Obrázku 1 lze vidět zkoumané oblasti a výsledky z mikroskopické prvkové analýzy jsou prezentovány v Tabulce 2. Uvedené výsledky jsou mírně zkreslené z důvodu nutného poprášení vzorků 30 nm vrstvou uhlíku. S přihlédnutím k těmto zkreslením, které se projeví jak ve váhových tak i v atomových procentech zastoupení uhlíků lze konstatovat, že přibližně z 99 % je odpadní materiál tvořen z CaCO₃ (kalcit) a zbylé 1 % tvoří minoritní složky, z nichž nejvýznamnější je MgCO₃. Ze snímků, pořízených během mikroskopické analýzy, je patrné, že zrna se skládají z jedné fáze, mají ostrohranný a v jednom směru orientovaný tvar.

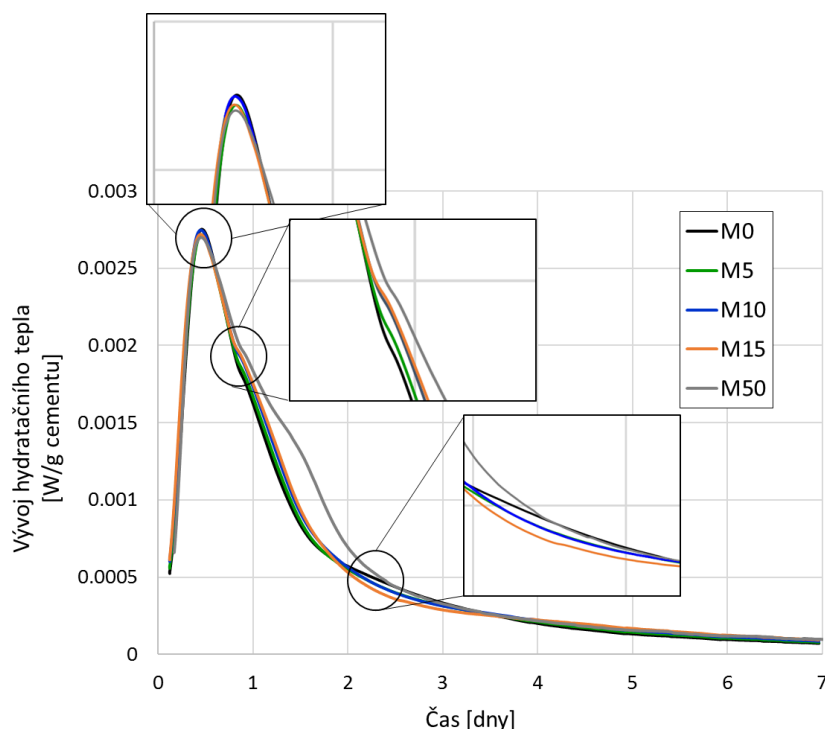


Obrázek 1: Snímek mikromleté mramorové moučky, zvětšeno 100 ×.

Tabulka 2: Vyhodnocení prvkové analýzy.

Prvek	Váhová Wt. [%]	Wt. směr. odch. [%]	Atomová [%]
C	16,93	0,33	30,06
O	32,29	0,50	43,04
Mg	0,32	0,1	0,04
Ca	50,47	0,41	26,86
Celkem	100,00		100,00

Průběh kalorimetrického měření (Obrázek 2) ukazuje, jaký vliv měla mikromletá mramorová moučka na průběh hydratace směsi. Díky přepočtení tepelného toku na 1 g cementu (nikoliv celé směsi s mikromletou mramorovou moučkou) se podařilo vyzdvihnout rozdíly v hydratačním procesu. U směsí s mikromletou mramorovou moučkou lze pozorovat, že po 20 hodinách od začátku míchání došlo k mírnému zvýšení tepelného toku, způsobenou nejspíš hydratací C_3S . Rozdíl v tepelném toku je patrný až přibližně do doby třech dnů (M50). Dále je průběh tepelného toku obdobný, tzn., že mikromletá mramorová moučka nemá zásadní vliv na hydrataci C_2S . Uvedený efekt může být způsoben buďto mramorovou moučkou nebo vlivem přidání jemně mletých částic. Z tohoto důvodu jsme přistoupili k mikroskopické prvkové analýze.



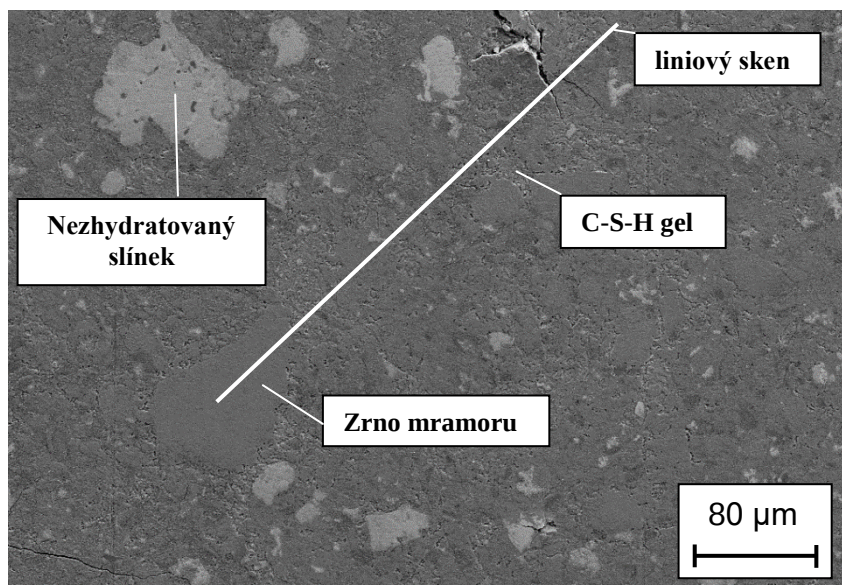
Obrázek 2: Křivka vývoje hydratačního tepla pro testované materiály.

Na obrázku 3 lze vidět zkoumanou oblast, pro kterou byl vytvořen čtyři liniové skeny. Pro zobrazení byl použit detektor zpětně odražených elektronů, který dává informaci o fázovém kontrastu. U jednotlivých skenů byl výsledek obdobný, proto byl jeden vybrán, jako reprezentativní, na kterém jsou výsledky popsány (Obrázek 3). Na Obrázku 4 lze vidět průběh váhového zastoupení vápníku a křemíku a také jejich poměr tedy Ca/Si. Důraz byl kladen na tyto prvky, protože CEM I 42,5 R Radotín má velký obsah C_3S (trikalciumsilikát) a C_2S (dikalciumsilikát) a malý obsah C_3A (trikalciumaluminát) a C_4AF (tetraalkciumaluminoforit) tzn., že výsledný produkt je tvořen hlavně těmito prvky. V místě vzniku C-S-H gelu, tedy fází vzniklých hydratací a hydrolízou C_3S a C_2S , má množství vápníku, tak křemíku vliv na vzniklé fáze, kde největší zastoupení vápníku má xonotlit a nejmenší afwillit. Celkově lze říct, že identifikace a přesné složení a struktury hydrosilikátů (hydrosilikátových gelů) je obtížná a z toho důvodu je uveden pouze poměr Ca/Si. Výsledný C-S-H gel lze chemicky popsat takto:

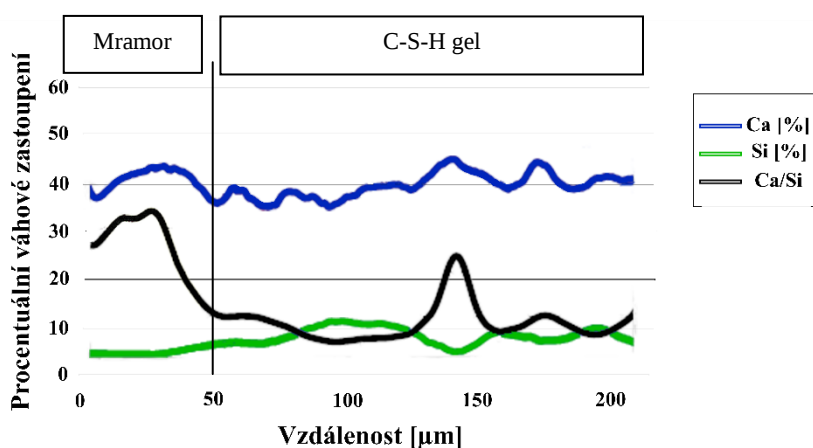


kde u C-S-H gelu s vysokou hustotou jsou konstanty ve velikosti a rozmezí: $x = 0,5-1,5$, $y = 1$, $z = 0,5-2,5$ a u C-S-H gelu s nízkou hustotou $x = 1,5-2$, $y = 1$, $z = 1-4$.

Pokud se podíváme na váhové zastoupení vápníku (Obrázek 4), vidíme, že v místě zrna je větší koncentrace vápníku. Velké množství vápníku v zrně je způsobeno jeho složením z důvodu toho, že je z většiny tvořen kalcitem, tedy $CaCO_3$. Posléze do vzdálenosti přibližně 50 mikronů od zrna dochází ke zvýšení poměru Ca/Si, způsobené hlavně snížením množstvím křemíku a následně dalších 30 mikronů dochází k pozvolné normalizace hodnot. Z výsledků lze konstatovat, že v okolí zrn dochází k upřednostňování vytváření jedné fáze. Touto fází by mohl být C-S-H gel s nízkou hustotou.



Obrázek 3: Snímek cementové pasty s obsahem mikromleté mramorové moučky, zvětšeno 500 ×.



Obrázek 4: Koncentrace vápníku a křemíku v liniovém skenu.

Závěr

Tato práce je zaměřena na vliv jemně mleté mramorové moučky jako částečné náhrady za Portlandský cement. Výsledné cementové pasty obsahovaly Portlandský cement a náhradu ve formě mikromleté mramorové moučky v 5, 10, 15 a 50 hm. %. Na základě výsledků lze dojít k závěru, že:

- proces vysokorychlostního mletí vytváří zrna, které mají ostrohranný a v jednom směru orientovaný tvar,
- výsledky kalorimetrie ukázaly, že po 20 hodinách od začátku míchání došlo k mírnému zvýšení tepelného toku, způsobenou nejspíše hydratací C_3S , dále byl tepelný tok stejný a tedy mramorová moučka nemá zásadní vliv na hydrataci C_2S ,
- z výsledků prvkové analýzy lze konstatovat, že v okolí zrn dochází k upřednostňování vytváření jedné fáze, nejspíše způsobené tím, že v okolí zrna mramoru je méně volné vody potřebné k hydrataci cementu. Touto fází by mohl být C-S-H gel s nízkou hustotou.

Výsledky práce jsou v rozporu s tvrzením autorů Demirel [7] a Aliabdo [9], protože mramorová moučka během procesu hydratace není zcela inertní a podle výsledků v okolí nedochází ke vzniku CH krystalů. Dále se výzkum zaměří na potvrzení teorie s vytváření C-S-H gelu s nízkou hustotou v okolí zrna mramoru. Z tohoto důvodu se bude další práce zabývat mikromechanikou v okolí mramorového zrna za použití nanoindentace.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory Fakulty stavební ČVUT v Praze (SGS projekt SGS16/201/OHK1/3T/11) a Ministerstva průmyslu a obchodu (výzkumný projekt FV20503). Zvláštní poděkování patří Centru pro nanotechnologie ve stavebnictví na Fakultě stavební ČVUT v Praze a Společných laboratořích technologií polymerních nanovláken na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky a Fakulty stavební ČVUT v Praze.

Literatura

- [1] M. A. Mashaly, A. O. Shalaby, B. N. El-Hefnawi, Characterization of The Marble Sludge of The Shaq El Thoaban Industrial Zone, Egypt and Its Compatibility for Various Recycling Applications 6 (2012) 153–161.
- [2] L. Lopes, R. Martins, Marbles from Portugal Naturstein, online publication (2012) 1-19
- [3] M. Karaşahin, S. Terzi. Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete. Construction and Building Materials 21.3 (2007) 616-620.
- [4] R. K. Bapna, Marble Waste Minimization, Department of Mines & Geology Newsletter (2002) 23 1-4
- [5] M. S. Ibrahim, et al., Health Risk Assessment of Marble Dust at Marble Workshops, Nature and Science, 9 (2011) 144-154.
- [6] T. C. Powers, Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. Journal of the American Ceramic Society 41.1 (1958): 1-6.
- [7] B. Demirel, The effect of the using waste marble dust as fine sand on the mechanical properties of the concrete, Int. J. Phys. Sci. 5 (2010) 1372–1380.
- [8] J. Lukáš, Současné trendy ve stavebnictví, betony speciálních vlastností, (2007).
- [9] A. A. Aliabdo, A. E. M. Abd Elmoaty, E. M. Auda, Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete, Constr. Build. Mater. 50 (2014) 28–41, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.005>.
- [10] Z. Prošek, et al., Influence of recycled concrete composition on its elastic stiffness, Key Engineering Materials 677 (2016) 288-291, <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.677.288>.
- [11] Z. Prošek, et al., Effect of micronized recycled materials on mechanical properties of cement mortar with crushed bricks, A R Research publication 4 (02) (2015), 120–124, ISSN 2319-8354.
- [12] J. Topič, Z. Prošek."Properties and microstructure of cement paste including recycled concrete powder. Acta Polytechnica 57.1 (2017): 49-57.

