

Využití kalů z praní vápence pro hydraulická pojiva

Iva Doležalová, VÁPENKA VITOŠOV s.r.o, iva.dolezalova@vapenka-vitosov.cz

Radovan Nečas, VÝZKUMNÝ ÚSTAV STAVEBNÍCH HMOT,a.s., necas@vustah.cz

Viktor Vašíček, VÁPENKA VITOŠOV s.r.o, viktor.vasicek@vapenka-vitosov.cz

Theodor Staněk, VÝZKUMNÝ ÚSTAV STAVEBNÍCH HMOT,a.s., stanek@vustah.cz

Souhrn

Surovina těžená v lomu Vápenky Vitošov s.r.o obsahuje vysokoprocenní vápenec s hlinitými příměsmi. Těchto nečistot se vápenec zbavuje praním vodou. Použitá prací voda s kalem se vypouští do odkaliště, kde kal sedimentuje. Usazený kal se dosud nijak nevyužívá a jeho objem v odkališti neustále roste. Vápenka Vitošov s.r.o. ve spolupráci s Výzkumným ústavem stavebních hmot,a.s. řešila v rámci projektu TAČR možnosti využití kalu jako sekundární suroviny. Projekt byl zaměřen zejména na aplikaci kalu pro výrobu hydraulicky aktivní maltoviny. Bylo provedeno rozsáhlé vzorkování odkaliště, po analýzách získaných vzorků byly provedeny laboratorní zkoušky přípravy maltoviny a optimalizované receptury byly úspěšně ověřeny poloprovozními zkouškami v rotační a šachtové peci.

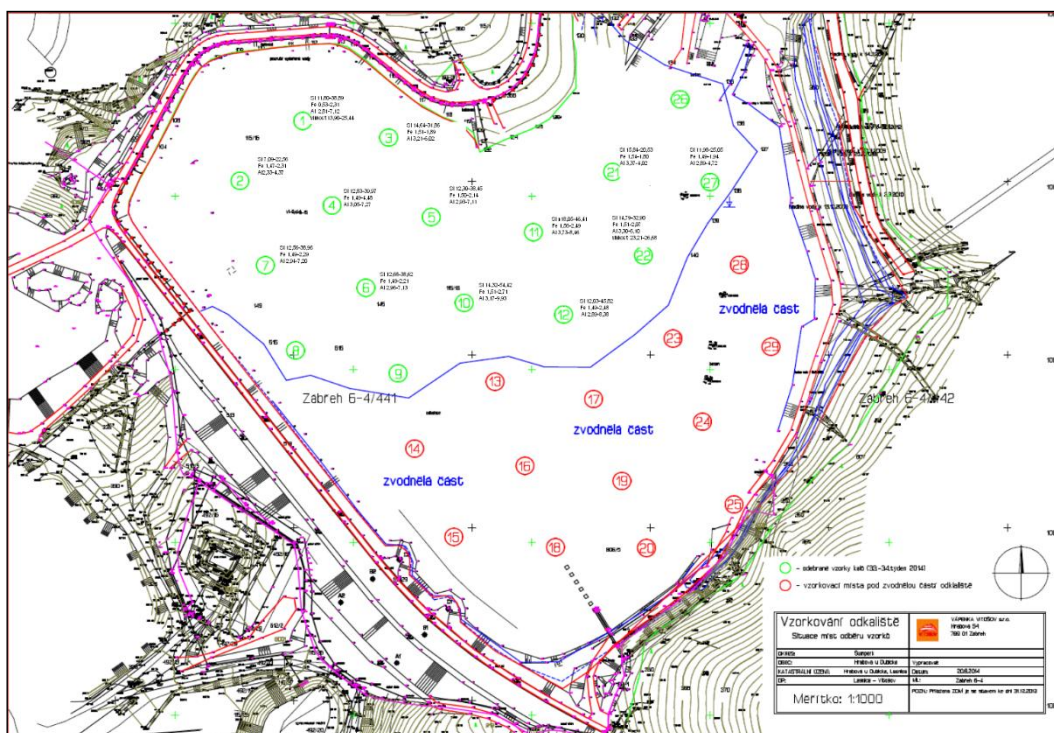
Klíčová slova: vápenec; praní vápence; kal; přirozeně hydraulické vápno; hydraulická maltovina

Úvod

Vysokoprocenní vápenec těžený v lomu Vápenky Vitošov, s.r.o. je znečištěn hlinitými složkami. Za účelem odstranění hlinitých příměsí se vápenec v technologickém procesu těžby a zpracování propírá vodou. Použitá prací voda s obsahem kalu je čerpána na odkaliště, kde kal spontánně sedimentuje a tekutina nad sedimentem se vrací zpět do technologického procesu praní. Sediment dosud nebyl nijak využíván, a proto se jeho objem v odkališti stále zvětšuje. Hledala se možnost, jak zamezit přibývání sedimentu a snížit stávající uložené množství kalu. Využití kalu se předpokládalo jako surovinová složka pro výpal hydraulické maltoviny (přirozeně hydraulického vápna).

Vzorkování a laboratorní zkoušky kalu

Odkaliště se nachází severovýchodně od provozu vápenky na katastrálním území Lesnice (680214). První fází výzkumu bylo získání informací o složení kalu a jeho variabilitě z hlediska místa a hloubky sedimentu. Proto bylo provedeno rozsáhlé vzorkování odkaliště a následné analýzy získaných vzorků. Prostor pro účely vzorkování je možno rozdělit do tří kategorií: suchou část (na obrázku 1 označeno zelenými kroužky se zelenými číslicemi), bažinatou část (zelené kroužky červeně zaškrtnuté) – tuto část není možno vzorkovat vůbec, a část zavodněnou (červené kroužky s červenými číslicemi). Tento prostor se skládá z volně přístupné vodní hladiny a vodní plochy s hustým porostem rákosu. U těchto bodů byl odstraněn porost rákosí, aby mohlo být provedeno vlastní vzorkování. Na mapě jsou v zavodněné části zeleně označeny body, které bylo možno ovzorkovat. Před vlastním vzorkováním bylo provedeno geodetické zaměření jednotlivých vzorkovaných bodů pro přesnou identifikaci místa odběru.



Obrázek 1 – Odkaliště

Vzorkování bylo provedeno pomocí speciální vzorkovací tyče s nástavci. Toto zařízení umožňuje vzorkovat materiál až do hloubky pěti metrů. K zarážení odběrného válce bylo použito ruční zatloukací zařízení o hmotnosti 30 kg. Na jádrech získaných ze vzorkovací tyče byly zřetelné barevné přechody vzorkovaného materiálu. Jednotlivé části jádra byly roztrženy podle barvy (barva vzorkovaného materiálu souvisí s jeho chemickým složením). Z jednoho vzorkovacího bodu bylo takto získáno 4 až 10 dílčích vzorků. Vzorky se vysoušely volně na vzduchu při laboratorní teplotě a vzniklé slepence byly rozetřeny v třecí misce. U těchto dílčích vzorků byla stanovena vázkově vlhkost. Orientační chemické složení (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy. Stanovení fázového (mineralogického) složení vzorků bylo provedeno ve Výzkumném ústavu stavebních hmot, a.s. rentgenovou difrakční analýzou na aparatuře Bruker D8 Advance s Cu anodou ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1,54184 \text{ \AA}$) a variabilními divergenčními clonami při Θ - Θ reflexní Bragg-Brentano parafokusační geometrii. Fázová analýza byla vyhodnocena kvantitativně výpočtem Rietveldovou metodou.

Bylo odebráno a analyzováno celkem 86 vzorků ze 17 vzorkovacích bodů. Výsledky chemických i fázových analýz prokázaly vysokou nehomogenitu jak podle místa odběru, tak i podle hloubky uloženého materiálu. Příklad chemické analýzy vzorkovacího bodu 1 a jeho dílčích vrstev je uveden v tabulce 1. Mineralogické složení vzorkovacího bodu 1 a jeho vrstev je uveden v tabulce 2. Průměrné chemické složení, minima a maxima ze všech měřených vzorků uvádí tabulka 3.

Tabulka 1 – Výsledky chemického rozboru bodu č. 1 (%)

hloubka (m)	0,0-1,0	1,0-1,7	1,7-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0	4,0-4,3	4,3-5,0
$\text{SiO}_2(\%)$	11,80	16,15	14,54	15,84	11,98	14,67	38,89
$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\%)$	1,53	1,65	0,53	1,59	1,48	1,52	2,31
$\text{Al}_2\text{O}_3 (\%)$	2,81	3,41	3,23	3,37	3,00	3,23	7,12

Tabulka 2 – Fázové složení bodu č. 1 (%)

hloubka (m)	kalcit	křemen	muskovit/illit	živce	amfibol	kaolinit	nefelín	chlorit
0,0-1,0	78,5	11,8	2,9	3,6	1,7	<1	<1	<1
1,0-1,7	66,5	15,2	3,0	9,5	2,2	<1	<1	2,0
1,7-2,5	75,5	13,6	2,2	3,7	2,3	<1	2,0	<1
2,5-3,2	81,4	12,3	2,7	1,2	1,7	<1	<1	<1
3,2-4,0	72,6	17,3	3,0	1,1	1,3	2,0	<1	2,3
4,0-4,3	77,2	15,6	2,4	1,1	1,8	1,1	<1	<1
4,3-5,0	72,6	18,4	2,1	3,0	1,4	<1	<1	1,9

Tabulka 3 – Chemické složení: průměr, minima a maxima ze všech vzorků (%)

	průměr	minimum	maximum
SiO ₂ (%)	23,11	7,09	54,42
Fe ₂ O ₃ (%)	1,79	0,53	4,48
Al ₂ O ₃ (%)	4,58	2,33	9,93

Požadavky na složení hydraulického vápna

Stupeň hydraulicity vápna je charakterizován tzv. hydraulickým modulem (hodnoty obsahů oxidů jsou v hmotnostních procentech nebo v hmotnostních zlomcích):

$$M_H = \text{CaO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$$

Podle hodnoty M_H se hydraulická vápna rozlišují na:

- silně hydraulická vápna s M_H 1,7 až 3 – před použitím se nehasí
- středně hydraulická vápna s M_H 3 až 6 – hasí se před použitím
- slabě hydraulická vápna s M_H 6 až 9 – hasí se před použitím

Vápno s $M_H > 9$ je považováno za vápno vzdušné, bez hydraulických vlastností.

Kal z praní vápence je svým složením vhodný jako surovinová složka pro výpal hydraulického vápna. Tato maltovina se vypaluje při nižší teplotě než portlandský slínek (asi 1200°C oproti 1450°C). Je tedy zřejmě nižší energetická náročnost výpalu. Hlavním nositelem pevností hydraulického vápna je minerál β -dikalciumsilikát (belit, larnit, C₂S). Ten se při reakci s vodou vyznačuje pomalým nárůstem pevností v čase (týdny až měsíce), což má za následek mj. pomalejší uvolňování hydratačního tepla. Hydraulické vápno má oproti portlandskému cementu celkově nižší krátkodobé i dlouhodobé pevnosti a lze je proto použít v aplikacích, kde vysoké pevnosti nejsou prioritou (malty pro zdění, omítky, stabilizace zemin apod.). Hydraulické vápno je kompatibilní s materiály, které byly používány v době před masovým nasazením aplikací portlandského cementu ve stavebnictví, a lze je tudíž s výhodou použít v oblasti památkové péče při restaurování historických stavebních konstrukcí.

Laboratorní zkoušky

Pro laboratorní zkoušky optimálních receptur byl použit homogenizát kalu vzniklý smícháním 5 dílčích vzorků z různých míst odkaliště. Jako další surovinová složka byl použit jemně mletý vápenec. Poměr surovin byl nastaven tak, aby se hydraulický modul pohyboval kolem hodnoty 1,7. Protože provozní výpal hydraulického vápna byl plánován v šachtové peci s pomalým chlazením produktu, bylo nutné respektovat skutečnost, že výpalem vzniklý hydraulicky aktivní β -dikalciumsilikát (belit) při pomalém chlazení konvertuje na γ modifikaci, která je hydraulicky neaktivní. Kromě toho při konverzi $\beta \rightarrow \gamma$ dochází k objemovým změnám, což má za následek rozpad vypalovaných tělísek. Tím by došlo jednak ke znehodnocení vypáleného produktu, jednak k ucpání mezer mezi tělísky a znemožnění průchodu plynné fáze šachtovou pecí.

Stabilitu belitu při pomalém chlazení lze podpořit přítomností iontů Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Jako zdroj příslušných iontů byly použity tyto chemikálie v různém dávkování:

- soda (uhličitan sodný bezvodý Na_2CO_3) – laboratorní preparát čistoty p. a.
- potaš (uhličitan draselný bezvodý K_2CO_3) – laboratorní preparát čistoty č.
- síran sodný bezvodý Na_2SO_4 – laboratorní preparát čistoty č.
- síran draselný K_2SO_4 – laboratorní preparát čistoty č.
- vodní sklo (vodný roztok křemičitanu sodného) – technický preparát, obsah sušiny 34 %
- kyselina boritá H_3BO_3 – laboratorní preparát čistoty p. a.
- borax (tetraboritan sodný dekahydrát) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – laboratorní preparát čistoty č.

Ze směsi vysušeného kalu a mletého vápence s různými druhy a množstvími stabilizátorů byly vylisovány tablety o $\varnothing$ 40 mm. Tablety byly vypáleny v elektrické peci při teplotě 1200°C – náběh 3 hodiny, výdrž 8 hodin a následovalo samovolné pomalé chlazení ve vypnuté uzavřené peci cca 8 hodin (simulace časového průběhu teplot v šachtové peci). Výsledné fázové složení bylo sledováno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). Získané výsledky byly vyhodnoceny z hlediska korelace obsahu β -dikalciumsilikátu a γ -dikalciumsilikátu a množství a druhu příslušné přísady. Korelační koeficienty ukázaly, že obsah β -belitu kladně koreluje nejvíce s obsahem draslíku, popř. se součtem obsahu draslík + sulfáty. Proto se jeví jako vhodný stabilizátor potaš nebo síran draselný. Z hlediska chemického složení produktu je výhodnější použít jako zdroj draslíku potaš, neboť nevnáší do produktu nežádoucí sulfáty.

Dalšími laboratorními zkouškami bylo prokázáno, že ke stabilizaci β -belitu lze použít i jiné zdroje draselných iontů než čisté chemikálie, např. popely ze spalování různých rostlinných materiálů (biomasy) apod.

Poloprovozní zkoušky

Pro poloprovozní výpal hydraulické maltoviny, a to jednak v šachtové peci, jednak v rotační peci, byla připravena surovinová směs kalu z odkaliště, mletého vápence a přísady technické potaše. Vytěžený materiál z odkaliště byl v mobilním třídiči zbaven kořenů a jiných příměsí a smíchán s ostatními složkami v míchacím zařízení používaném pro přípravu betonu. Přesné složení surovinové směsi neuvádíme, neboť je předmětem obchodního tajemství a je chráněno užitečným vzorem č. 30165 „Směs pro výrobu hydraulického pojiva na bázi druhotných surovin“.

Zkusování sypké surovinové směsi bylo provedeno jednak briketováním, jednak peletizací.

Pro přípravu 1 tuny briket vhodných k výpalu v šachtové peci byly na poloprovozním zařízení provedeny zkoušky briketace. Brikety byly připraveny ze sypké zvlhčené surovinové směsi s přídavkem různého množství vody k výchozí směsi, což, jak se ukázalo, mělo výrazný vliv na pevnost vzniklých briket.

Peletizace byla provedena na peletizačním talíři o průměru asi 1 metr, s průběžným přivlhčováním a s hodinovým výkonem 1 tuna. Takto připravené pelety byly vysušeny v provozní sušárně. Po vysušení byly pelety dostatečně pevné pro vsazení do rotační pece, pro výpal v šachtové peci však byla pevnost pelet nedostačující.

Poloprovozní zkouška výpalu pelet byla provedena v rotační peci délky 13 m, průměru 1,5 m, s výkonem 1 t/hod vypáleného produktu. Celkem bylo vypáleno asi 13 tun suroviny. Pro operativní kontrolu kvality vypalovaného hydraulického vápna bylo zvoleno stanovení obsahu volného CaO .

Poloprovozní výpal v šachtové peci Maerz byl proveden ve Vápence Vitošov, s.r.o. současně s výpalem vápna. Do jedné z šachet byla jednorázově jako surovina místo vápence aplikována cca 1 tuna surovinových briket. Po době dané průchodem materiálu pecní šachtou (asi 30-36 hodin) byly vypálené brikety, identifikovatelné svým tvarem a zabarvením, vybírány ručně ze směsi s vápnem na výstupu pece. Je zřejmé, že takto muselo dojít k částečným ztrátám (nezachycení části vypáleného

produktu), nicméně množství získaných vypálených briket bylo dostačující k ověření jeho vlastností. Vypálený materiál byl pomlet na jemnost odpovídající zbytkům na sítích podle požadavků [1].

Technologické zkoušky vypálených produktů

Byly provedeny technologické zkoušky vypálených pojiv – základní chemický a mineralogický rozbor, doby tuhnutí, pevnosti a objemová stálost. Jednotlivé vzorky byly označeny NHL1 a NHL2 a lišily se zejména obsahem volného vápna (tabulka 4 a 5). Obsahy CaO stanovené sacharátovou metodou (tabulka 4) se mírně liší od hodnot stanovených XRD analýzou (tabulka 5), neboť XRD kvantitativní analýza je oproti sacharátové metodě méně přesná.

Tabulka 4 – Základní chemický rozbor vypálených vzorků pojiv

Vzorek	SO ₃ (hm. %)	vlhkost (hm. %)	volné CaO (hm. %)
NHL1	0,77	0,10	5,86
NHL2	0,69	0,09	18,58

Tabulka 5 – Fázové složení vzorků pojiv (%)

Fáze	NHL1	NHL2
CaO (C)	3,0	19,9
larnit (β-C ₂ S)	80,1	62,3
γ-C ₂ S	4,4	3,6
gehlenit (C ₂ AS)	0,5	1,5
brownmillerit (C ₄ AF)	1,9	1,7
trikalciualuminát-kubický (C ₃ A)	5,6	7,2
křemen (S)	0,7	0,0
portlandit (CH)	3,8	3,8

Doby tuhnutí

Vzorek označený jako NHL1 – počátek tuhnutí nastal velice rychle za 6 minut a po sedmé minutě již nastal konec tuhnutí. Teprve poté se začalo hasit vápno, vzorky se ohřívaly, nicméně makroskopicky to strukturu neporušilo. Vzorek NHL2 tuhnul po 4 minutách. Proto byl použit zpomalovač tuhnutí (kyselina vinná) v množství 0,2 % z dávky pojiva. Pak bylo možné stanovit normální konzistenci kaše a počátek tuhnutí. Ten nastal v čase 20 minut a tuhnutí skončilo do 1 hodiny. Po této době začalo reagovat vápno, které svou objemovou změnou způsobilo destrukci vzorku. Z tohoto důvodu byl vzorek NHL2 vyhašen (označení NHL2H). Po vyhašení a zchladnutí byla připravena kaše normální konzistence s minimálním přebytkem vody. Počátek tuhnutí byl delší než 60 minut.

Pevnosti

Byly připraveny maltové směsi s pískem a stanoveny pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku podle ČSN EN 459-2 (která odkazuje na ČSN EN 196-1 [3]). Výsledky uvádí tabulka 6.

Tabulka 6 – Pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku (MPa)

	Ohyb 7 dní	Tlak 7 dní	Ohyb 28 dní	Tlak 28 dní
NHL1	0,8	1,4	2,1	6,0
NHL2	0,6	1,4	2,3	6,1
NHL2H	0,5	1,1	1,9	3,1

Objemová stálost

Objemová stálost byla zkoušena na koláčcích připravených z kaší normální konzistence. Z kaše byl odlit koláček, který tuhnul a tvrdnul na vzduchu při běžných laboratorních podmínkách. Vzorek NHL1 – na koláčku z hydraulického pojiva NHL1 se ani po měsíci neobjevily žádné trhlinky. Vzorek NHL2H (předem vyhašený NHL2) – u tohoto vzorku došlo ke smrštění povrchové vrstvy, spodní strana koláčku však byla bez poruch. Na koláčcích se objevily v některých případech při tvrdnutí bílé výkvěty. Kvalitativní XRD analýzou bylo zjištěno, že se jedná o kalcit.

Závěr

Pracemi provedenými v rámci projektu bylo zjištěno, že kal z odkaliště Vápenky Vitošov s.r.o. lze zpracovat na přirozeně hydraulické vápno požadovaných vlastností. Přirozeně hydraulické vápno bylo vyrobeno i poloprovozně, vyzkoušeny byly dvě technologie výpalu – v rotační a šachtové peci, obě úspěšně. Hydraulické vápno vyrobené poloprovozně bylo zkoušeno laboratorně i v praxi pro různé aplikace, jako je stabilizace silničního podloží, zdicí malty a hrubé omítky nacházející se v rozdílných okolních prostředích.

Po skončení projektu probíhají další zkoušky a aplikace zaměřené na realizaci technologie výroby hydraulického vápna v provozním měřítku.

Literatura

[1] ČSN EN 459-1 Stavební vápno – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody

[2] ČSN EN 459-2 Stavební vápno – Část 2: Zkušební metody

[3] ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti

[4] Doležalová I, Vašíček V, Nečas R, Staněk T a kolektiv. Hydraulická pojiva připravená na bázi druhotných surovin. *Sborník přednášek Vápenický seminář 2017*, s. 15-18. ISBN 978-80-87397-25-5

[5] Vašíček V, Doležalová I a Nečas R. Hydraulická pojiva připravená na bázi druhotných surovin. *Sborník přednášek Vápenický seminář 2017*, s. 19-14. ISBN 978-80-87397-25-5

[6] ČSN EN 13282-2 Hydraulická silniční pojiva – část 2: Normálně tvrdnoucí hydraulická silniční pojiva. – Složení, specifikace a kritéria shody.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl na základě finanční podpory projektu TAČR TA04020835 „Hydraulická pojiva připravená na bázi druhotných surovin“.