

Optimalizace výběru vápenců pro výpal vápna pro výrobu hutných hydrosilikátů

Ing. Jiří Junek, Ing. Dana Kubátová, Ing. Radovan Nečas
Výzkumný ústav stavebních hmot a. s. Brno

Anotace

Pro výrobu hutných hydrosilikátů (vápenopískových autoklávovaných cihel, tvárníc apod.) jsou kladeny specifické požadavky na vlastnosti vápna použitého pro jejich výrobu. Byl proveden výběr lokalit vysokoprocentních vápenců v České republice, opatřeny vzorky vápenců a provedeny pokusné výpaly při různých teplotách. Na takto připravených vzorcích vápna byly provedeny zkoušky jejich vlastností a podle určených kritérií byly vybrány vzorky vhodné pro výše uvedené použití.

Vápenosilikátové hmoty

Krystalické hydrosilikáty vznikají při tvrdnutí vápenatých silikátů, portlandského cementu a směsi CaO a SiO₂ za hydrotermálních podmínek, tj. v autoklávech při teplotách 175 – 200 °C. Tyto procesy se průmyslově využívají při tvorbě pórobetonů a dalších autoklávovaných silikátových hmot. V těchto směsích se používá cement či vápno nebo další látky s jemným křemičitým pískem. Jednotlivé produkty vznikají v závislosti na teplotě a poměru C/S ve směsi [2].

Hlavní reakce při autoklávování:



CSH II – složky, jejichž molární poměr CaO/SiO₂ je 1,5 – 2,0. Tyto hydráty jsou ještě nedokonale krystalicky vyvinuté. Lze je získat hydratací C₃S nebo β-C₂S ve vodní suspenzi při pokojové teplotě.

CSH I – fáze, které mají molární poměr CaO/SiO₂ 0,8 – 1,5.

Tobermorit je hlavní pojivovou fází autoklávovaných silikátových hmot. Lze jej připravit hydrotermální reakcí v rozmezí teplot 110 – 275 °C. Při sušení se nesmršťuje.

Xonotlit se nachází v přírodě spolu s wollastonitem jako bílý nebo narůžovělý minerál. Synteticky lze připravit hydrotermálně v rozmezí teplot 165 až 390 °C ze silikagelu nebo křemene a oxidu vápenatého v molárním poměru CaO/SiO₂ = 1.

Dobře vyvinuté krystaly xonotlitu a tobermoritu zajišťují dobré mechanické vlastnosti výrobků při optimálním obsahu a velikosti pórů, které jsou důležité pro tepelně izolační a absorpční vlastnosti výrobků [1].

Při hydrotermální reakci se tvoří nejprve hydrosilikát CSH II a určité množství α-C₂SH, které vznikají přechodně, a to zvláště na začátku autoklávování, kdy je vzhledem k omezenému reaktivnímu povrchu křemičitého materiálu reaktivní nadbytek CaO. Tyto počáteční produkty

s vyšším obsahem CaO se potom reakcí se zbylou nezreagovanou křemičitou surovinou přemění velmi rychle na CSH I s nižším obsahem CaO. Delším autoklávováním 3 – 9 h vzniká rekrytalizací destičkovitý minerál tobermorit (poměr CaO/SiO₂ je 0,8 až 1). Rychlost této přeměny závisí na teplotě. Xonotlit vzniká po 20 – 72 hod. za dostatku CaO. Při poměru C/S 0,5 a méně může vznikat gyrolit C₂S₃H₂, při poměru C/S 1,5 může vznikat afwillit.

Pokud je přítomen oxid hlinitý, vytvářejí se za běžných podmínek autoklávování vápenaté hydroalumosilikáty ze skupiny hydrogranátů. Při použití metakaolinu může vznikat gehlenithydrát.

Na kinetiku reakcí má vliv jemnost SiO₂. Při hydrotermálním procesu dochází k hydrataci výhradně přes tekutou fázi, a proto na vytvoření pevné prostorové mikrostruktury má vliv rozpustnost použitých základních složek. Rozpustnost hydroxidu vápenatého se s teplotou výrazně snižuje. Při teplotách při autoklávování se rozpustnost beta křemene a hydroxidu vápenatého vzájemně blíží. Záleží na rozpustnosti SiO₂. Rozpustnost těchto složek lze ovlivňovat přísady různých látek, a tím lze zlepšovat podmínky pro vytvoření pevnější mikrostruktury. Vývoj vyšších pevností je urychlován těmi vlivy, které urychlují rozpouštění výchozích látek. Pokud je poměr C/S takový, aby mohl vznikat tobermorit a jemu podobné fáze, dosáhneme vysokých pevností. Na pevnost výrobků má vliv existence vnitřního napětí v mikrostruktuře autoklávované hmoty. Vnitřní napětí se snižuje zvětšením vodního součinitele hmoty, který zlepšuje poměry při rozpouštění výchozích složek a zvětšuje se pravděpodobnost tvorby makropórů o optimálním kulovém tvaru.

Při vlastním autoklávování dochází k mnohonásobné přeměně krystalických fází. Před autoklávováním dochází k zatuhnutí čerstvé směsi jako důsledek hydratace CaO a vytvoření prostorové struktury hydroxidu. Dále dochází ke změnám, jež jsou doprovázeny vzrůstem specifického povrchu, který v pozdějších fázích klesá v důsledku vytváření většího množství krystalických fází. Technicky důležitou vlastností autoklávovaných hmot jsou objemové změny při vysychání a zpětném navlhávání.

Požadavky na vlastnosti speciálního vápna pro výrobu vápenopískových dílců

- Nejdůležitější sledovanou vlastností vápna je reaktivita. Požadavek je zpravidla na dobu $t_{60} < 1$ minuta, optimálně 45 – 50 s.
- Obsah CaO ve vápně není pro vlastní výrobu klíčovou vlastností, ale obecně má vliv na spotřebu vápna a tím i cenu výrobku (více nečistot = větší spotřeba vápna).
- Důležitá je též objemová stálost vápna, která má vliv na vznik trhlin při autoklávování. Kritérium není stanoveno, empiricky bylo ověřeno, že některé typy vápna vyhovují a některé ne.

Při procesu výroby v konkrétním výrobním závodě bylo zjištěno, že kvalita výrobků se zlepšuje po částečném odležení namíchané směsi (zřejmě dobíhá dohašování vápna). Korekce receptury podle aktuálního obsahu CaO ve vápně se neprovádí, a to z důvodů zachování jednotného barevného odstínu výrobků z různých šarží. Poměr vápno/písek je cca 1:8 (mění se podle druhu výrobků). Vlhkost směsi v době lisování je cca 4 – 5% a upravuje se zkusmo podle konzistence směsi. Vlhkost se laboratorní zkouškou nestanovuje. Režim autoklávování je řízen počítačem, tj. bez možnosti porušování technologické kázně obsluhou.

Zkoušky průmyslově vyráběného vápna používaného pro výrobu autoklávovaných výrobků

Byly odebrány 4 vzorky průmyslově vyrobeného vápna za účelem zkoušek: 2 vzorky vápna odebrané u výrobce vápenopískových výrobků (z roku 2006 a 2007) a 2 vzorky dodané výrobcem vápna (původ vápenka X a Y).

Laboratorní zkoušky vzorků

Bylo sledováno:

- Reaktivita vápna (ČSN EN 459-2 čl. 5.10.)
- Stanovení ztráty žháním (ČSN EN 459-2 čl. 4.5.)
- Stanovení volného (aktivního) CaO sacharátovou metodou (ČSN EN 459-2 čl. 4.7.)
- Stanovení objemové stálosti alternativní metodou (ČSN EN 459-2 čl. 5.3.2.2)

Reaktivita vápna: Princip stanovení spočívá ve sledování časové závislosti teploty hašení vápna v tepelně izolované nádobě. Z grafu se odečte maximální teplota T'_{max} (°C), z ní se vypočte korigovaná teplota T_u (°C) a jí odpovídající čas t_u (min:sec) a dále nenormová parametr – čas t_{60} (min:sec), který odpovídá době, kdy je při hašení dosaženo teploty 60 °C.

Princip stanovení aktivního (volného) CaO: Málo rozpustný hydroxid vápenatý se převede na rozpustnou formu sacharát vápenatý a stanoví se acidimetricky titrací kyselinou chlorovodíkovou na indikátor fenolftalein.

Princip stanovení objemové stálosti: Vzorky vápna se vyhasí suchým postupem destilovanou vodou a ze vzniklého hydrátu se zhotoví lisováním zkušební tělesa – tablety Ø 50 mm. Průměr těles se změří ve dvou na sebe kolmých směrech (směry jsou vyznačeny ryskami na povrchu tablet). Tělesa se zahřívají 90 minut v prostředí nasycené vodní páry za atmosférického tlaku a po vychladnutí se opět změří. Objemová stálost se vypočte jako rozdíl průměrů zkušebních těles před působením páry a po působení páry.

Výsledky zkoušek

Původ vzorku:	Výrobní závod 2006	Výrobní závod 2007	Vápenka X	Vápenka Y
Reaktivita podle ČSN EN 459-2:				
teplota T'_{max} (°C)	74,0	74,0	72,5	67,0
teplota T_u (°C)	63,2	63,2	62,0	57,6
čas t_u (min:sec)	1:07	1:05	1:05	0:58
čas t_{60} (min:sec) – není v normě	1:00	0:58	0:58	1:08
Ztráta žháním (%)	3,77	1,89	1,88	3,45
Volný CaO (%)	91,77	95,95	92,41	90,96
Objemová stálost (mm)	0,03	0,04	0,18	0,20

Pro ilustraci uvádíme obrázek zkušebních těles pro stanovení objemové stálosti alternativní metodou (ČSN EN 459-2 čl. 5.3.2.2):



Vyhodnocení výsledků

Vzorek z výroby (2007) splňuje požadavky na vápno pro výrobu vápenopískových autoklávovaných výrobků z hlediska reaktivity ($t_{60} \leq 1$ min) i obsahu volného CaO (≥ 95 %). Vzorek z výroby (2006) má nižší obsah CaO a větší ztrátu žíháním, což může být způsobeno delším skladováním vzorku a jeho karbonací na rozdíl od čerstvě odebraného vzorku.

Vzorky z vápenek X i Y vykazují reaktivitu podobnou jako vzorky z výroby (t_{60} cca 1 min), vzorek Y má vyšší ztrátu žíháním a nejnižší obsah volného CaO ze všech 4 sledovaných vzorků (90,96%).

Objemová stálost je u obou vzorků X a Y poněkud horší než u vzorků z výroby, i když všechny sledované vzorky splňují s rezervou požadavky na objemovou stálost vápenného hydrátu podle ČSN EN 459-1 tab. 4. (≤ 2 mm).

Výběr vhodných ložisek vápence pro výrobu vápna pro vápenopískové výrobky

Bylo opatřeno 13 vzorků vysokoprocenních vápenců z různých lokalit v České republice (označení A až M) za účelem provedení laboratorních zkoušek. Byly provedeny výpaly vzorků a vyhodnoceny vlastnosti získaného vápna.

Výpal v elektrické peci

Metodika zkoušek výpalu vápna v elektrické peci: Ke zkouškám byly použity zdrobněné vzorky vápence o velikosti zrna 16 až 32 mm. Výpaly byly provedeny ve stacionární elektrické peci na teploty 1000°C, 1100°C a 1200°C. Vzorek byl při výpalu uložen v keramické mufli s vnitřními rozměry 120 x 120 x 120 mm. Režimy výpalu jsou definovány následně:

- náběh teploty z 20°C – 5 h, výdrž při 1000°C – 8 h
- náběh teploty z 20°C – 6 h, výdrž při 1100°C – 3 h
- náběh teploty z 20°C – 7 h, výdrž při 1200°C – 2 h

Ve všech případech proběhlo volné chlazení vypáleného vápna.

Reaktivita: místo nenormové doby t_{60} (tj. doby, za kterou hasící se vápno dosáhne teploty 60 °C) byla sledována doba t_u , jak předepisuje norma ČSN EN 459-2. Pro běžné typy vápna se obě doby významně neliší.

Vápenec	Teplota výpalu (°C)	Teplota T'_{max} (°C)	Teplota T_u (°C)	čas t_u (min:sec)
Vápenec A	1000	75,9	64,7	01:22
Vápenec A	1100	77,1	65,4	01:25
Vápenec A	1200	74,1	63,7	05:20
Vápenec B	1000	67,0	57,6	00:30
Vápenec B	1100	66,0	56,8	00:38
Vápenec B	1200	63,0	54,4	01:23
Vápenec C	1000	77,4	65,9	01:50
Vápenec C	1100	75,4	64,3	01:20
Vápenec C	1200	69,1	59,3	07:03
Vápenec D	1000	76,5	65,2	02:10
Vápenec D	1100	78,2	66,6	02:15
Vápenec D	1200	73,4	62,7	06:25
Vápenec E	1000	74,8	63,2	02:00
Vápenec E	1100	70,2	64,0	03:00
Vápenec E	1200	75,5	63,2	04:10
Vápenec F	1000	74,5	63,6	01:15
Vápenec F	1100	72,7	62,1	02:00
Vápenec F	1200	71,5	61,2	13:00
Vápenec G	1000	78,0	66,4	00:55
Vápenec G	1100	80,5	68,4	01:20
Vápenec G	1200	75,7	64,6	11:30
Vápenec H	1000	78,2	66,6	01:30
Vápenec H	1100	75,2	64,2	02:05
Vápenec H	1200	75,3	64,2	06:30
Vápenec I	1000	77,0	65,6	01:10
Vápenec I	1100	80,0	68,0	01:40
Vápenec I	1200	72,5	62,0	15:30
Vápenec J	1000	74,2	63,4	01:15
Vápenec J	1100	72,0	61,6	01:35
Vápenec J	1200	68,7	59,0	17:20
Vápenec K	1000	70,5	60,4	01:15
Vápenec K	1100	73,4	62,7	01:35
Vápenec K	1200	66,6	57,3	23:10
Vápenec L	1000	82,0	69,6	00:50
Vápenec L	1100	84,0	71,2	00:55
Vápenec L	1200	74,0	63,2	02:50
Vápenec M	1000	82,0	69,6	01:10
Vápenec M	1100	81,0	68,8	01:45
Vápenec M	1200	79,0	67,2	03:15

Stanovení aktivního (volného) CaO sacharátovou metodou (ČSN EN 459-2)

Výsledky stanovení:

Vápenec	Teplota výpalu (°C)	Aktivní CaO (%)
Vápenec A	1000	94,77
Vápenec A	1100	95,05
Vápenec A	1200	96,25
Vápenec B	1000	93,50
Vápenec B	1100	94,60
Vápenec B	1200	96,00
Vápenec C	1000	95,92
Vápenec C	1100	97,23
Vápenec C	1200	97,39
Vápenec D	1000	95,58
Vápenec D	1100	96,55
Vápenec D	1200	94,68
Vápenec E	1000	96,19
Vápenec E	1100	96,68
Vápenec E	1200	94,80
Vápenec F	1000	96,62
Vápenec F	1100	96,92
Vápenec F	1200	97,96
Vápenec G	1000	97,76
Vápenec G	1100	98,38
Vápenec G	1200	98,43
Vápenec H	1000	97,60
Vápenec H	1100	96,36
Vápenec H	1200	97,27
Vápenec I	1000	97,85
Vápenec I	1100	98,15
Vápenec I	1200	97,14
Vápenec J	1000	95,19
Vápenec J	1100	95,32
Vápenec J	1200	97,13
Vápenec K	1000	85,10
Vápenec K	1100	90,87
Vápenec K	1200	95,59
Vápenec L	1000	94,81
Vápenec L	1100	95,52
Vápenec L	1200	96,32
Vápenec M	1000	89,31
Vápenec M	1100	94,77
Vápenec M	1200	95,72

Závěr

Byly zkoušeny 4 vzorky průmyslově vyráběného vápna používaného pro výrobu hydrosilikátů. Dále bylo opatřeno 13 vzorků tuzemských vysokoprocenních vápenců, z nichž byla vypálena vápna při 3 různých teplotách. Bylo zjištěno, že z hlediska reaktivity vyhovují vápna vypálená z vápence B při 1000 a 1100 °C, vápno z vápence G vypálené při 1000 °C a z vápence L při 1000 a 1100 °C. Z hlediska obsahu CaO vyhovuje potom z těchto vybraných vzorků vápno G 1000 °C a vápno L 1100 °C.

Literatura

[1] Kotlík, P. a kol.: „Stavební materiály historických objektů. Materiály, koroze, sanace“. Vydavatelství VŠCHT Praha, 1999.

[2] Škvára, F.: „Technologie anorganických pojiv I / Část 2., Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty“. Vydavatelství VŠCHT Praha, 1995, 150 s. ISBN 8070802243.

**Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č.1M06005.
This paper arose by the support of research centre MŠMT No. 1M06005.**