

Dolomitické vápno a stabilizace popílků

Ing. Tomáš Tábořský, VÚ maltovin Praha

Úvod do problematiky

Elektrárny a teplárny v českých zemích používají ke stabilizaci svých vedlejších energetických produktů pálené vápno, podle klasifikace značené jako CL 90 nebo 80. Dolomitické vápno (DL 85 nebo DL 80) není u nás ke stabilizaci využíváno, je však známo využití dolomitických vápenců a vápen při fluidním odsiřování. Je také známo, že produkty z fluidních kotlů při použití dolomitických sorbentů vykazují samy hydraulickou aktivitu. To byl jeden z důvodů provedení zkoušek stabilizace popílků dolomitickým vápnem.

Ke zkouškám stabilizace dolomitickým vápnem byly zvoleny vedlejší energetické produkty z elektrárny Opatovice protože s jejich produkty má laboratoř VÚ maltovin nejobsáhlejší zkušenosti. Tuzemský zdroj dolomitického vápna je v ČR jediný – vápenka HASIT Velké Hydčice.

U všech surovin byl provedeno stanovení distribuce částic, z toho u strusky EOp a drceného vápna síťovým rozbořem a u vápenného hydrátu, popílku a energosádrovce na laserovém přístroji Analysette 22. Dále byl u surovin proveden chemický rozbor v rozsahu nutném pro případné úpravy poměru jednotlivých složek ve směsích.

Bylo navrženo 6 směsí obsahujících drcené vápno, obsah popílku a strusky činí 70 a 85 % hmotnostních, mění se poměr obsahu vápna a energosádrovce, obsah vápna je volen ve výši 1, 3 a 5 % hm., dále pak 6 směsí obsahujících vápenný hydrát. Obsah vápenného hydrátu je volen tak, aby obsah CaO ve směsi byl stejný jako při použití drceného vápna.

Dalších 12 směsí bylo shodných, do záměsné vody byl navíc přidáván chlorid hořečnatý, který by měl mít funkci urychlovače tvrdnutí a měl by teoreticky zvyšovat i pevnosti (v produktech z fluidních kotlů se vyskytuje). Celkem bylo tedy pro zkoušky navrženo 24 směsí.

Vstupní zkoušky směsí

Stanovení normálního vodního součinitele

Aby bylo možno zjistit počátek a dobu tuhnutí pomocí Vicatova přístroje, je nutno používat záměsi s jednotnou a definovanou konzistencí. Vicatovým přístrojem nelze přitom zjišťovat průběh tuhnutí na zavlhlých směsích, tak, jak jsou stabilizáty v praxi připravovány, pro tuto zkoušku jsou směsi příliš suché a tuhé. Takové záměsi nelze ani spolehlivě zhutňovat na vibračním stole. Proto byly připraveny záměsi s tzv. normální konzistencí podle ČSN EN 196-3 Stanovení doby tuhnutí a objemové stálosti.

Zkoušky byly prováděny na všech 24 navržených směsích. Záměsi pro zkoušky byly připravovány na laboratorním míchadle cementových kaší podle ČSN EN 196-1.

Stanovení počátku a doby tuhnutí

Stanovení počátku a doby tuhnutí bylo prováděno na Vicatově přístroji podle ČSN EN 196-3. Zkoušky byly prováděny na všech 24 navržených směsích. Záměsi pro stanovení byly opět připravovány na laboratorním míchadle cementových kaší podle ČSN EN 196-1.

Výběr směsí pro další zkoušky

Na základě výsledků stanovení normálního vodního součinitele a počátku a doby tuhnutí jednotlivých směsí bylo pro další zkoušky vybráno 6 směsí. Z dalších zkoušek byly vyloučeny směsi obsahující drcené vápno. Důvodem bylo příliš hrubé zrno drceného vápna, které mělo za následek značnou nehomogenitu směsí. Vápenka Velké Hydčice jemnější mleté vápno nevyrábí. Dále se neosvědčily směsi s přísadou $MgCl_2$ a byly také z dalších zkoušek vyřazeny.

Stanovení pevnosti v ohybu a tlaku

Pevnost stabilizátů byla zjišťována podle ČSN EN 196-1 na trámečkách o rozměrech 4x4x16 cm po 28 dnech tvrdnutí na vzduchu v klimatizovaném boxu při relativní vlhkosti vzduchu 100 % a teplotě 20 ± 2 °C. Trámečky byly vyrobeny ze záměsí

o normálním vodním součiniteli stanoveném podle ČSN EN 196-3. I zde byly záměsi připravovány s takto stanoveným množstvím vody s ohledem na jednotné výchozí vlastnosti a na možnost zhutňování zkušebních tělísek na vibračním stole.

Zkouška propustnosti

Pro zkoušky propustnosti byly v laboratoři VÚ maltovin pouze připravena zkušební tělíska. Vlastní zkoušky podle ČSN 72 1020 byly prováděny v laboratoři a.s. GEOTECHNIKA Stavební geologie. Propustnost byla zkoušena opět na těliscích po 28 dnech uložení při relativní vlhkosti 100 % a teplotě 20 °C.

Zkouška vyluhovatelnosti

Vyluhovatelnost byla zkoušena podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady na úlomcích tělísek po zkoušce pevnosti v tlaku. Obsah Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V a Zn ve výluhu byl stanoven na polarografu, obsah B, Be a Mo atomovou absorbční spektrometrií, obsah Ba iontově selektivní elektrodou, ostatní látky podle příslušných ČSN, daných přílohou č. 6 citované vyhlášky. Kromě toho bylo provedeno kontrolní stanovení obsahu V atomovou absorbční spektrometrií.

Tabulky výsledků zkoušek

Tabulka č. 1: *Výsledky fyzikálně mechanických zkoušek*

směs č.	normální vod- ní součinitel	počátek tuhnutí (h.min)	konec tuhnutí (h.min)	pevnost v ohybu po 28 dnech (MPa)	pevnost v tlaku po 28 dnech (MPa)
1	0,33	3.20	5.20		
2	0,32	3.00	5.20		
3	0,32	5.10	8.00		
4	0,31	3.20	5.40		
5	0,31	6.20	7.00		
6	0,32	2.50	6.10		
7	0,32	6.10	9.40	1,27	4,60
8	0,32	7.10	9.50	0,76	3,20
9	0,31	4.40	7.30	0,16	0,57
10	0,31	4.00	6.20	0,18	0,63
11	0,31	3.50	5.50	0,86	4,05
12	0,32	3.20	5.30	1,68	8,52
13	0,30	5.50	11.50		
14	0,30	8.00	11.20		
15	0,29	3.30	8.00		
16	0,29	3.30	8.20		
17	0,30	5.20	9.10		
18	0,30	7.00	11.00		
19	0,30	13.50	16.10		
20	0,30	9.50	14.00		
21	0,29	5.10	10.00		
22	0,30	4.40	9.40		
23	0,30	7.10	11.30		
24	0,31	10.50	12.30		

Tabulka č. 2: *Výsledky stanovení propustnosti*

směs č.	jednotka	stanoveno
7	m.s ⁻¹	2,6.10 ⁻¹⁰
8	m.s ⁻¹	3,8.10 ⁻⁹
9	m.s ⁻¹	1,4.10 ⁻⁷
10	m.s ⁻¹	4,0.10 ⁻⁸
11	m.s ⁻¹	2,8.10 ⁻⁹
12	m.s ⁻¹	9,3.10 ⁻¹⁰

Tabulka č. 3: Vyluhovatelnost TK dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. a dalších vybraných TK

kov	jednotka	limit dle vyhl. č. 294/2005 Sb.				stabilizát č.					
		I	IIa	IIb	III	7	8	9	10	11	12
Ag	mg/l					< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Al	mg/l					0,313	0,408	0,382	0,432	0,423	0,304
As	mg/l	0,05	2,5	0,2	2,5	0,00415	0,215	5,13	0,165	0,114	0,0576
B	mg/l					0,10	0,51	2,30	1,70	0,65	0,11
Ba	mg/l	2	30	10	30	0,104	0,082	0,070	0,069	0,079	0,105
Be	mg/l					< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cd	mg/l	0,004	0,5	0,1	0,5	0,000465	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Co	mg/l					0,000211	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,000292	< 0,0001
Cr _{celk.}	mg/l	0,05	7	1	7	0,0602	0,0591	0,0691	0,0599	0,0575	0,0542
Cu	mg/l	0,2	10	5	10	0,00335	0,00295	0,00319	0,000462	0,000773	0,00203
Fe	mg/l					< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Hg	mg/l	0,001	0,2	0,02	0,2	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mn	mg/l					< 0,001	0,00575	0,001	0,00247	< 0,001	< 0,001
Mo	mg/l	0,1	3	1	3	0,059	0,047	0,069	0,103	0,051	0,048
Ni	mg/l	0,04	4	1	4	0,00059	0,000571	0,00126	0,000768	0,000527	0,000766
Pb	mg/l	0,05	5	1	5	0,00585	0,00124	0,00184	0,004	< 0,0001	0,000179
Sb	mg/l	0,006	0,5	0,07	0,5	< 0,0001	0,00014	0,000779	0,00127	< 0,0001	< 0,0001
Se	mg/l	0,01	0,7	0,05	0,7	< 0,0001	0,00191	0,000172	0,00106	< 0,0001	< 0,0001
Sn	mg/l					0,00781	0,0102	0,024	0,0322	0,0254	0,0323
Tl	mg/l					< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
V	mg/l					0,128	0,146	0,0767	0,0836	0,116	0,115
Zn	mg/l	0,4	20	5	20	0,0889	0,00121	0,00173	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Komentáře k výsledkům zkoušek

Složení a příprava směsí

Stabilizáty č. 1 – 6 a 13 – 18 obsahovaly jemně drcené dolomitické vápno o jmenovité zrnitosti 0 – 4 mm, které obsahovalo více jak 1 % hm. zrn větších než 4 mm. Protože dolomitické vápno velmi pomalu hydratuje, nedochází během mísení stabilizátu k rozpadu velkých zrn vápna. V důsledku toho je výsledná směs velmi nehomogenní, což vede samozřejmě ke zhoršení fyzikálně mechanických vlastností i vyluhovatelnosti TK. Proto se použití drceného dolomitického vápna k přípravě stabilizátu nejeví vhodné.

Neosvědčila se dále přísada chloridu hořečnatého. Výsledná směs měla velmi prodlouženou dobu tuhnutí. Ke ztvrdnutí pak prakticky nedošlo vůbec, směs zůstala po dobu 2 týdnů uložení při relativní vlhkosti vzduchu 100 % částečně plastická. Udávané doby tuhnutí se týkají pouze zkoušky na Vicatově přístroji, nikoliv však úplného ztvrdnutí. Jednalo se o směsi č. 13 – 24. Tyto směsi se neosvědčily.

Fyzikálně mechanické zkoušky

Hodnota normálního vodního součinitele kolísala v rozmezí 0,29 – 0,33 (poměr voda/stabilizát), přičemž směsi s vyšším obsahem vápna či vápenného hydrátu měly hodnoty vyšší. Snížení hodnoty normálního vodního součinitele způsobila také přísada chloridu hořečnatého.

Počátek a konec tuhnutí byl zjišťován ještě u všech navržených směsí. Jak již bylo uvedeno, přísada chloridu hořečnatého vedla k výraznému oddálení počátku a prodloužení doby tuhnutí a prakticky k potlačení tvrdnutí. Prakticky se jednalo spíše o pozvolné vysychání záměsi.

Pevnosti byly zjišťovány po 28 dnech uložení zkušebních tělísek v klimatizovaném boxu na vzduchu při relativní vlhkosti 100 % a teplotě 20 ± 2 °C. Ke zkouškám byly použity směsi č. 7 – 12 na základě výběru podle zkoušek tuhnutí a dalších vlastností. Na výši pevností měl rozhodující vliv obsah vápna ve směsi, s rostoucím obsahem vápna rostou i pevnosti. Kromě toho měl na pevnosti vliv i obsah energosádrovce, při jeho vyšším obsahu bylo dosaženo nižších pevností. Pořadí směsí

podle klesající pevnosti: č. 12, 7, 11, 8, 10, 9. Vzorky č. 10 a 9 mají pevnosti již velmi nízké.

Propustnost

Zkouška propustnosti byla prováděna pouze u směsí č. 7 – 12 na základě předchozího výběru podle výsledků zkoušek tuhnutí a dalších vlastností. Hodnoty se pohybují od řádu 10^{-7} m.s⁻¹ (směsi č. 10 a 9) do řádu 10^{-10} m.s⁻¹ u směsí č. 7 a 12. Pořadí podle rostoucí propustnosti je: č. 7, 12, 11, 8, 10, 9. Opět zde platí, že propustnost je nejnižší u směsí s nejvyšším obsahem vápna. Vliv obsahu energosádrovce není jednoznačný, u směsí s 5 % vápna se jeho vyšší obsah projevuje příznivě, u směsí s obsahem vápna ve výši 3 a 1 % je tomu naopak.

Vyluhovatelnost TK a dalších vybraných prvků

Během přípravy výluhu došlo k téměř úplnému rozplavení směsí č. 9 a 10 v důsledku jejich malé pevnosti. Drtě ze stabilizátů č. 7, 8, 11 a 12 zůstaly prakticky beze změn.

Prokazatelný vliv skladby směsí na vyluhovatelnost nebyl zjištěn v případě Ag, Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb a Tl. Rozdíly mezi výsledky u jednotlivých směsí jsou pravděpodobně důsledkem náhodných chyb.

V případě vyluhovatelnosti As, B, Mn, Sb a Se byla zjištěna souvislost mezi obsahem vápna ve směsi a mobilitou těchto kovů. Je nutno je stabilizovat vyšším podílem vápna ve směsi. Zvláště markantní je tato skutečnost u As a B. Zde spolehlivě zastavuje vyluhování až obsah 5 % vápna ve směsi.

Opačné působení obsahu vápna je zřejmé u vyluhování Ba, Mn, Mo a V. U Mn není vliv příliš výrazný, u Ba a V je velmi výrazný. Poněkud překvapující je vysoká vyluhovatelnost V. Vyluhovatelnost V však není předmětem trvalého sledování, vyhláška č. 294/2005 Sb. pro V nestanoví žádné limitní hodnoty.

Vyluhovatelnost Sn klesá s rostoucím obsahem vápna i s rostoucím obsahem energosádrovce. V případě Zn rovněž příznivě ovlivňuje vyluhovatelnost rostoucí obsah vápna, avšak působení energosádrovce je opačné.

Problémy s vyluhovatelností As a B ze stabilizátů jsou známé a jejich řešení spočívá v dostatečném obsahu vápna ve stabilizátu. Dále je známo, že velmi snadno se vyluhuje Al ze všech materiálů na bázi vápna a cementu, hydraulicky tuhnoucích. Navíc jeho vyluhování nelze ovlivnit obsahem vápna, je to dáno jeho chemickými vlastnostmi. Na rozdíl od arsenu není vyluhovatelnost vanadu, bóru a hliníku limitována vyhláškou č. 294/2005 Sb., je však i zde třeba zachovávat opatrnost a nepřipustit zbytečně kontaminaci vod.

Hodnocení vhodnosti dolomitického vápna pro stabilizaci popílků

Na základě provedených zkoušek je konstatováno, že stabilizace dolomitickým hydrátem z vápenky HASIT Velké Hydčice je možná již při obsahu 3 % hm. v suché směsi (přepočteno na dolomitické vápno). Z hlediska bezpečné stabilizace As je doporučen obsah vápna 5 % hm. Obsah energosádrovce ve směsi v běžně používaném rozmezí není přitom rozhodující. Neosvědčilo se drcené dolomitické vápno z důvodu jeho pomalé hydratace a tím vznikající nehomogenity výsledného stabilizátu. To ale neplatí pro jemně mleté dolomitické vápno, které by ovšem bylo nutno dovážet (Dolvap Varín, Slovenská republika). Dovoz dolomitického vápna ze Slovenska by byl s ohledem na přepravní vzdálenosti zajímavý především pro tepelné elektrárny na Moravě (EDě, EHo).