

VYUŽITÍ ODPADŮ Z VÝROBY KYSELINY FOSFOREČNÉ PŘI EXPANDACI CYPRISOVÝCH JÍÍLŮ

Petr Buryan

*VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
tel.: 220 444 232, buryanp@vscht.cz*

Článek se zabývá problematikou využití odpadů z výroby kyseliny fosforečné. Z provedených laboratorních experimentů vyplývá, že jeden ze sledovaných odpadů je velmi dobře využitelný jako expandační prostředek ve výrobě expandovaného kameniva. Jeho využitím lze významně snížit množství dosud skládkovaných odpadů z výroby kyseliny fosforečné. Zjištěné poznatky predikují i možnost využití odpadu v současné době již deponovaného na skládce.

Klíčová slova: cyprisové jily, expandace, odpad

Došlo 24. 5. 2019, přijato 14. 6. 2019

1. Úvod

V České republice vzniká v současnosti cca 25 mil. tun odpadů ročně, množství odpadů, se kterým je nakládáno, je však ještě o 10 mil. t více - viz tabulka 1 [1]. To je dáno tím, že do „nakládání“ jsou zahrnuty veškeré odpady, se kterými bylo v daném roce nakládáno, tj. vyprodukovaných, převzatých od různých firem, odebraných ze skladů, z podniků a obcí, atd.

V návaznosti na uplatňování legislativy EU o odpadech [2] a jejich množství ukládaných na skládkách musí ČR snižovat jak množství produkovaného odpadu, tak i množství odpadů ukládané na skládky. V této souvislosti vyplývá i potřeba zvýšení recyklace odpadů a nutnost realizace různých nových způsobů a postupů jejich likvidace. Jedním z dosud nesledovaných postupů je dále popsán způsob využití odpadů z výroby kyseliny fosforečné jako aditiva podporujícího expandaci cyprisových jíílů při výrobě velmi žádaného expandovaného kameniva.

Tab. 1. Produkce a nakládání s odpady v ČR v letech 2014 - 2017

Tab. 1. Production and waste management in the Czech Republic in 2014 - 2017

| Rok | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 |
|-----------------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| | Hmotnost [10^3 t] | | | |
| Nakládání s odpady | 30 877 | 34 205 | 34 485 | 35 091 |
| Produkce odpadů | 23 789 | 26 947 | 25 758 | 24 926 |
| Produkce komunálních odpadů | 3 261 | 3 337 | 3 580 | 3 643 |

2. Výroba expandovaného kameniva

Expandované kamenivo se v ČR pod označením Liapor vyrábí z cyprisových jíílů těžených v současnosti z nadloží povrchového hnědouhelného dolu Družba, Sokolovská pánev. Jeho název je odvozen od jména skořepatce Cypris Angusta, jehož zkamenělé zbytky se v něm nacházejí. Hlavními minerály cyprisových jíílů jsou

kaolinit, illit, montmorillonit, siderit, křemen a muskovit [3, 4].

Cyprisové souvrství je tvořeno jíilovci, často s břidličnou texturou s vložkami jíílů, tvrdých karbonátů, slínů a jemnozrnných písků. Jíilovce jsou buď nezřetelně vrstevnaté až lasturnatého lomu nebo tence vrstevnaté, žlutozelené až šedohnědé barvy. Vedle těchto komponent obsahují rovněž soli rozpustné ve vodě vytvářející nálety na vysychajících jádrech. V puklinách, a to v celém souvrství, se často vyskytuje pyrit [5].

Jííl pro výrobu expandovaných stavebních hmot nadýmáním v žáru – za teplot až 1150 °C – musí splňovat řadu podmínek [6, 7].

Při dosažení pyroplastické teploty, při které začíná proces nadýmání, by měly mít zrna vypalovaného materiálu malý objem pórů a hustou strukturu. Přitom by v surovině měla být taková směs taviv, která je schopna vznikající plyny zadržet právě v době, kdy materiál dosáhne pyroplastického stavu spojeného se slinutím povrchu vypalovaných zrn.

Poznatky o chemickém složení jíilových materiálů a jejich viskosním a expandačním chování shrnul Riley [8]. Vycházel z předpokladu, že pro vznik optimální expandace je potřebné vytvořit taveninu vyhovující viskozity a povrchového napětí při teplotách kolem 1000 °C. Podle Rileyho nejvýhodnější pro vznik pyroplastického stavu jsou následující koncentrační rozmezí: SiO₂ 55 - 78 hm. %, Al₂O₃ 12 - 25 hm. % a součet koncentrací taviv (MgO, CaO, FeO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O) 8 - 25 hm. %.

Vedle zdánlivé hustoty kvalitu expandovaných cyprisových jíílů a jeho vhodnost definuje také pevnost vyráběného materiálu, jenž závisí především na porositě, a ta na reakcích vznikajících plynů [9-11]. Kvalitní průmyslové produkty mají malé, nesouměrné a homogenně rozložené póry. Naproti tomu nekvalitní produkty jsou buď lehké, křehké nebo těžké. Lehké produkty mají méně pórů, ale větších, a jejich tenké stěny nemohou zajistit potřebnou pevnost. Těžké produkty mají silnou centrální zónu s relativně malými póry a vnější zónu se vzájemně propojenými rozlehlými póry.

Expanzní plyn vznikající při termolýze cyprisových jílu realizované v rotačních pecích za teplot dosahujících až 1150 °C tvoří zejména plynné degradanty bitumenu hnědého uhlí, jakými jsou oxidy uhelnatý a uhlíčitý, voda, vodík, sulfan, uhlovodíky a degradanty vybraných minerálů [12].

Pro zajištění potřebné expandace, resp. odpovídajícího pyroplastického stavu jsou ke zpracovávané surovině přidávány různé organické a anorganické materiály [13]. Pro cílené ovlivnění těchto podmínek byl sledován i přídavek sledovaných odpadních substancí z výroby kyseliny fosforečné.

3. Experimentální postup

3.1. Genese cyprisového jílu

Sledované odpadní materiály byly přidávány k cyprisovému jílu odebraného z nadloží hnědouhelného dolu Družba s cílem jejich likvidace současně spojené s využitím. Složení jílu stanovené metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie (ARL 9400-XP+) uvádí tabulka 2, data organické elementární analýzy (Perkin Elmer Analyzer 2400) charakterizující množství přítomných organických substancí tabulka 3.

Tab. 2. Složení cyprisového jílu - % hm.

Tab. 2. Composition of Cypris Clay -% wt

| Oxid | Koncentrace | Oxid | Koncentrace |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| Na ₂ O | 0,71 | Fe ₂ O ₃ | 10,12 |
| MgO | 1,72 | Co ₃ O ₄ | 0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 31,16 | CuO | 0,01 |
| SiO ₂ | 47,07 | ZnO | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 0,33 | As ₂ O ₃ | 0,01 |
| S | 0,32 | Rb ₂ O | 0,01 |
| K ₂ O | 2,30 | SrO | 0,05 |
| CaO | 2,34 | ZrO ₂ | 0,07 |
| TiO ₂ | 3,37 | Nb ₂ O ₅ | 0,23 |
| V ₂ O ₅ | 0,06 | BaO | 0,13 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,01 | ThO ₂ | 0,01 |
| MnO | 0,11 | | |

Tab. 3. Organická elementární analýza cyprisového jílu - % hm.

Tab. 3. Organic elementary analysis of cypris clay - wt.%

| Prvek | C | H | N | S _{spalitelná} |
|---------------|------|------|------|-------------------------|
| Obsah [% hm.] | 3,43 | 1,44 | 0,12 | 0,12 |

3.2. Testované odpady

Podklady pro připravované poloprovozní ověření likvidace odpadů z výroby kyseliny fosforečné byly získány prostřednictvím vzorků odebraných v její výrobě, resp. na skládce odpadů. Jejich genese je následující:

DK - dekontaminační kal, resp. tzv. dearzenizační kal - vedlejší produkt, který vzniká v procesu čištění

kyseliny fosforečné termické. Jeho základní vybrané parametry uvádí tabulka 4.

VPF - vápnofos-odkaliště - odpadní produkt z výroby superfosfátu. Jeho základní vybrané parametry uvádí tabulka 5.

Charakter vzorků odpadů je zřejmý z obr. 1 a 2.



Obr. 1. Dekontaminační kal surový (vlevo) a vysušený

Fig. 1. Decontamination sludge crude (left) and dried

Tab. 4. Vybrané základní parametry DK

Tab. 4. Selected basic parameters of decontamination sludge

| Stav | P ₂ O ₅ celk. [% hm.] | Hg [mg/kg] | Cr [mg/kg] |
|----------------------|--|---------------|---------------|
| Surový ^{*)} | 12,95 | 6,46 | 5,64 |
| Sušina | 41,47 | 20,69 | 18,06 |

^{*) obsah vlhkosti 68,78 % hm}



Obr. 2. Vápnofos-odkaliště surový (vlevo) a vysušený

Fig. 2. Vápnofos-tailings crude (left) and dried

Tab. 5. Vybrané základní parametry VPF

Tab. 5. Selected basic parameters of VPF

| Stav | P ₂ O ₅ celk. [% hm.] | Ca [% hm] | F [mg/kg] | As [mg/kg] |
|----------------------|--|--------------|--------------|---------------|
| Surový ^{*)} | 9,04 | 5,06 | 3 200 | 86 |
| Sušina | 31,22 | 17,46 | 11 200 | 298 |

^{*) obsah vlhkosti 71,05 % hm.}

Experimenty byly zaměřeny na dva odlišné způsoby možného působení přísad odpadů. První předpokládá, že během výpalu vzniká uvnitř zrna dostatek expandačních plynů jako produktů probíhající pyrolýzy. Ty však pronikají k povrchu i skrz něj mimo zrno a nepůsobí tak dostatečně na vlastní expandaci. Zde se předpokládalo, že by odpady obsahující fosfor mohly pozitivně

působit na slinutí povrchu zrna a zároveň uvnitř zrna podporovat vznik pyroplastického stavu.

Ve druhém případě se vycházelo z předpokladu, že proces expandace je limitován množstvím plynů vznikajících během výpalu uvnitř zrna. Účinkem sledovaných látek by za vysokých teplot panujících při výpalu bylo zvýšeno množství expandačních plynů (hlavně CO, CO₂, H₂, CH₄ a dalších uhlovodíků) [12].

3.3 Sledované vlastnosti Liaporu

Při výrobě Liaporu jsou vedle jeho vzhledu a zrnitosti sledovány zejména tři základní parametry - expandační faktor, objemová hmotnost a sypaná objemová hmotnost vyráběného produktu. Při laboratorní studii byly pro sledování těchto dat vytvářeny speciální granulace.

K jejich tvorbě bylo použito směsi 10 g jílu a 3,8 g vody, ke které byly přidávány odpady v množství specifikované v tabulce 6 (vztaženo na hmotnost jílu) respektující zejména jejich mísitelnost s jílem. Po promíslení byla směs protlačována přes děrovanou kovovou desku. Po očištění povrchu desky byla směs z otvorů v desce vytlačována pomocí kovové tyčinky. Vzniklé válečky byly poté upraveny do podoby kulových zrn, které po vysušení byly zváženy.

Tab. 6. Přídavek odpadních látek - % hm.

Tab. 6. Addition of waste materials - % wt

| Odpad | VPF | DK |
|----------|-----|-----|
| Přídavek | 3,3 | 4,5 |

Takto připravená zrna se položila na speciálně tvarovanou podložku, která procházela řízeně laboratorní pískou modelující jednotlivá teplotní pásma vypalovací rotační pece až do teploty expandace - 1160 °C. Po ukončení teplotního programu a vyjmutí z píčky byla vypálená zrna opět svázena. Následovalo jejich zvážení pod sítkou pod vodou, aby se zjistila míra expandace (expandovaná kulička ve vodě plave, neexpandovaná nikoli). Ze získaných údajů byly vypočítávány následující parametry: expandační faktor, objemová hmotnost zrna, sypaná objemová hmotnost:

Expandační faktor h_{β} uvádí poměr mezi objemovou hmotností zrna před a po výpalu. Je vypočítáván ze vztahu

$$h_{\beta} = \frac{1,75}{\rho} \quad (1)$$

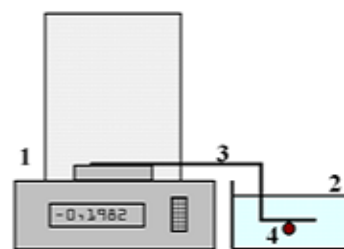
kde je 1,75 objemová hmotnost zrna před výpalem a ρ objemová hmotnost zrna.

Objemová hmotnost zrna ρ udává hmotnost jednoho zrna ve vztahu k jeho objemu. Je definována vztahem:

$$\rho = \frac{m_{tv}}{(m_{tv} - m_{H_2O})} \quad (2)$$

kde je m_{tv} hmotnost suchého zrna po výpalu a m_{H_2O} hmotnost zrna po výpalu po ponoření do vody. Stanovuje se výpočtem ze zjištěných hmotností suchého zrna po

výpalu a hmotnosti zrna po výpalu ihned po ponoření do vody. Způsob vážení zrn „pod vodou“ je znázorněn na obr. 3.



Obr. 3. Způsob vážení zrn „pod vodou“
1 - váhy, 2 - nádobka s vodou, 3 - držák se sítkou,
4 - vážené zrna

Fig. 3. "Underwater" grain weighing method
1 - scales, 2 - container with water, 3 - holder with mesh, 4 - weighted grain

Sypaná objemová hmotnost γ_s byla vypočítávána ze vztahu

$$\gamma_s = \frac{0,921}{h_{\beta}} \quad (3)$$

kde je γ_s sypaná objemová hmotnost, h_{β} expandační faktor, 0,921 poměr mezi sypanou objemovou hmotností a objemovou hmotností zrna u frakce Liaporu 4 - 8 mm získaný z dlouhodobých statistických údajů.

Zjištěné expandační faktory, objemové hmotnosti a sypané objemové hmotnosti (průměr min. 10 stanovění) VPF a DK ve srovnání s čistým cyprisovým jílem (CJ) jsou uvedeny v tabulkách 7 až 9. Charakteristické vnitřní struktury a povrchu jednotlivých zrn charakterizujících přídavek odpadů je zřejmý z obrázků 4 až 6.

Tab. 7. Expandační faktory. Symboly viz text

Tab. 7. Expansion factors. For symbols see text

| Vzorek | Expandační faktor |
|----------|-------------------|
| čistý CJ | 2,55 |
| CJ + VPF | 3,57 |
| CJ + DK | 2,39 |

Tab. 8. Sypané objemové hmotnosti. Symboly viz text

Tab. 8. Lose volume weight. For symbols see text

| Vzorek | Jednotka | Sypaná objemová hmotnost |
|----------|--------------------|--------------------------|
| čistý CJ | kg.m ⁻³ | 361 |
| CJ + VPF | kg.m ⁻³ | 258 |
| CJ + DK | kg.m ⁻³ | 385 |

Tab. 9. Objemové hmotnosti. Symboly viz text

Tab. 9. Volume weight. For symbols see text

| Vzorek | Jednotka | Objemová hmotnost |
|----------|--------------------|-------------------|
| čistý CJ | kg.m ⁻³ | 608 |
| CJ + VPF | kg.m ⁻³ | 490 |
| CJ + DK | kg.m ⁻³ | 732 |



Obr. 4 Řez a povrch zrna z CJ
(podklad - milimetrový papír)
Fig. 4. Cut and grain surface of CJ
(underlay - millimeter scale paper)



Obr. 5 Řez a povrch zrna z CJ za přídavku 4,5 % hm. DK (podklad - milimetrový papír)
Fig. 5. Cut and grain surface of CJ with addition 4.5 wt. % DK (underlay - millimeter scale paper)



Obr. 6 Řez a povrch zrna z CJ za přídavku 3,3 % hm. VPF (podklad - milimetrový papír)
Fig. 6. Cut and grain surface of CJ with addition 3.3 wt. % VPF (underlay - millimeter scale paper)

4. Diskuse výsledků

Ze získaných dat je zřejmé, že dekontaminační kal neposkytl lepší parametry vypalovaných zrn, než při zpracování samotné jílové suroviny a jeví se tak jako neperspektivní z hlediska pozitivního ovlivnění procesu expandace. Sypaná objemová hmotnost za jeho přídavku byla

větší, expandační faktor menší než u výpalu samotného cyprisového jílu.

Naproti tomu vápnofos-odkaliště měl velice pozitivní vliv na expandaci zrn. Při přídavku 3,3 % hm. k jílové surovině dosáhl produkt po výpalu sypanou objemovou hmotnost 258 kg.m^{-3} (Tab. 8). To je cca o 100 kg.m^{-3} méně než u čistého cyprisového jílu. Je potřeba zde ale uvést, že v této odpadní látce jsou přítomny kromě fosforečnanů i těžké kovy (Hg, Cr). I přes jejich relativně nízká množství (řádově desítky mg/kg) je potřebné, vzhledem k jejich povaze, provést u technologických produktů ještě podrobné zkoušky vyluhovatelnosti nebo keramzit používat pouze jako plnivo do lehkých betonů nebo tepelně izolačních zásypů, nikoliv však pro hydroponické pěstování rostlin, resp. jako součást rostlinných substrátů.

5. Závěr

Prostřednictvím laboratorní studie bylo prokázáno, že z odpadních látek z výroby kyseliny fosforečné se jako velice perspektivní jeví jejich uplatnění pro výrobu expandovaného kameniva látka vápnofos-odkaliště (VPF). Již přídavek 3,3 % hm. této komponenty o obsahu vlhkosti cca 70 % hm. k cyprisovému jílu zaručuje možnost dosažení lepší sypané objemové hmotnosti produktu oproti Liaporu bez aditiva.

Vzhledem k celkovému objemu dosavadní produkce expandovaného kameniva lze oprávněně předpokládat likvidaci významného množství tohoto odpadu při dodržení všech platných ekologicko - technologických podmínek. Sledovanou technologií by mohly být zlikvidovány stovky tun VPF ročně, tzn., že se zde nabízí i těžba dosud již dlouhodobě skládkované substance.

5. Literatura

1. Český statistický úřad: Produkce, využití a odstnnění odpadů. ČSÚ, Praha 2018.
2. Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů, [https://eur-lexeuropa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=staženo 26,5,2019](https://eur-lexeuropa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=staženo%2026%2C2019)
3. Mineralogical database. <http://webmineral.com/>, staženo 22.11.2016.
4. Konta J.: Keramické a sklářské hmoty, UK Praha, 1982, 364 s.
5. Weiss Z., Kužvart M.: Jílové minerály, Praha, UK, 2005, 281 s.
6. Drochytka R.: Lehké stavební látky, Brno, VUT, 1993. 124 s.
7. Toth M. N., Csaky, I. B.: Role of the smectit group in the bloating process, Ziegelind. Int. 42, (5) 246-250 (1989).
8. Riley C.M.: Relation of Chemical Properties of the Bloating of Clay. J. of the Am. Cer. Soc. 34, (4) 121-128 (1951).
9. Maršák J., Buryan P.: Výzkum cyprisových jílu, *Silika* 2002, č. 5-6, s. 92-104.

10. Decler J., Viaene W.: Rupelian boom clay as raw material for expanded clay manufacturing, *Applied Clay Science* 8, (2-3) 111-128 (1993).
11. Boateng A.A., Thoen E.R., Orthlieb F.L.: Moeling the pyroprocess kinetics of shale expansion in a rotary kiln, *Chemical Engineering Research & Design* 75, (3) 278-283 (1997).
12. Buryan P.: Gas generation during Cypris clay expansion, *J. Therm. Anal. Cal.* 134, (2) 981-992 (2018), DOI: 10.1007/s10973-018-7239-2.
13. Buryan P., Maršák J.: Ovlivnění expandace cyprisových jílů, *Stav. obzor* 19, (4) 120-125 (2010).

Summary

Utilization of waste from the production of phosphoric acid while expanding cypress clay

Petr Buryan

The article deals with the use of waste from the production of phosphoric acid. It follows from the laboratory experiments that one of the monitored wastes is very well usable as an expanding agent in the production of expanded aggregates. Its use can significantly reduce the amount of landfilled waste from the production of phosphoric acid. The bases for the pilot plant verification of waste from the production of phosphoric acid were obtained by means of samples taken in its production, respectively landfill. Their genesis is as follows: decontamination sludge, resp. so-called dearzenization sludge - a by-product that is formed in the process of purifying the phosphoric acid thermal. Calcium phosphate sludge is the waste product from superphosphate production. Through the laboratory study, it has been demonstrated that calcium phosphate sludge deposition is a very promising product from phosphoric acid waste products. Already 3.3% wt. this component to the cypress clay guarantees the possibility of achieving a better bulk density of the product compared to the expanded aggregate produced without the additive. With regard to the total volume of the existing production of expanded aggregates, it is justifiable to dispose of a significant amount of this waste in compliance with all valid ecological and technological conditions. Hundreds of tons of VPF per year could be destroyed by the monitored technology, which means that mining of the already long-term dump substance is also offered.