

BP 61

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů  
Modern applications of limestone in industry

# Nové možnosti průmyslového využití vápenců

Bakalářská práce

Jakub Jablonský



Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Richard Příklad, Dr.

Praha 2008

*Poděkování:*

*Úplným úvodem mé práce bych rád poděkoval svému školiteli, panu doc., mgr. Richardu Přikrylovi Dr., který mě vedl a byl nápomocen při její tvorbě. Děkuji za odkazy, tipy a věcné připomínky.*

## **ABSTRAKT**

Předložená bakalářská práce volí stávající a nové možnosti průmyslového využití vápenců. V úvodu nejprve charakterizuje vápenec jako horninu (typ horniny, její genezi, chemické složení a charakteristiku) Dále hodnotí genetické typy ložisek vápence v České republice (v následujícím textu již jen ČR) i ve světě a uvádí jejich různé genetické a technologické typy. Podstatnou náplní práce je popis produktů, které je možné z různých typů vápenců dle jejich chemického složení a technologické charakteristiky vyrábět a následně využívat. Posuzováno je jejich využití v energetickém, chemickém a farmaceutickém průmyslu, ve sklářství a mnoha dalších průmyslových odvětvích. Stále větší podíl vápenců (také dolomitů i vápen) směřuje do ochrany životního prostředí a péče o krajinu (čištění odpadních vod, úprava kalů a odpadů, odsiřování a čištění spalin energetických, teplárenských a jiných průmyslových zařízení, kde se jako palivo používá uhlí). Z uvedeného a zdaleka neúplného výčtu vyplývá, že použití vápence a následně vyrobených produktů je velice široké a zasahuje do mnoha průmyslových, ale i rozvojových a vědních oborů. Práce se zabývá především průmyslovým, ale i širším využitím a novými trendy v použití této suroviny v souvislosti s chemickým složením a technologickou charakteristikou této suroviny. Další poznatky jsou shrnuty v grafických přílohách.

## **SUMMARY**

This submitted bachelor dissertation is focused both on already existing and new choices of using limestone for industrial purposes. In the introduction it characterizes limestone as a rock (its type, its genesis, its chemist and characteristics). Additionally, this text examines genetic types of limestone deposits within the borders of the Czech Republic and in the world in general and gives examples of its various genetic and technologic types. Substantial scope of this work is description of products, which are possible to produce and later use from a variety of limestone types, measured according to their utilisation in chemical and pharmaceutical industry, glassmaking and many other industrial sector. Continuously increasing portion of limestone (dolomite and lime as well) is used for protection of environment (sewage disposal, dealing with the sludge and waste, desulphuration of flue gas from energy, heating plant and other industries, where the coal is used as a fuel ). Based on aforementioned basic breakdown, which is far from being exhaustive is obvious that the use of calcite and its further products is wide and interferes into many industrial, as well as developing scientific fields. This text is mainly focused on industrial, but also on wider use of limestone and new trends in applying this crude, taking in account its chemist and technologic characteristics. Following knowledge are summed up in graphical appendixes.

## **OBSAH:**

<b>Poděkování</b>	<b>i</b>
<b>Abstrakt,, Summary</b>	<b>ii</b>
<b>1. ÚVOD</b>	
<b>1.1. Vápenec</b>	<b>1</b>
1.1.1. Vznik vápence a diagenese	1
1.1.2. Mineralogické složení	2
1.1.3. Chemické složení	2
1.1.4. Hlavní druhy vápenců	3
<b>1.2. Vápence jako nerostná surovina</b>	<b>4</b>
<b>2. LOŽISKA VÁPENCE V ČR</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Vývoj těžby a zásoby ložisek vápence v ČR</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Přehled ložisek vápenců v ČR</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Významná ložiska vápenců v ČR</b>	<b>6</b>
<b>2.4. Ceny vápence na domácím a světovém trhu</b>	<b>8</b>
<b>2.5. Zahraniční obchod s vápencem</b>	<b>9</b>
<b>3. TECHNOLOGIE VÝROBY ZÁKLADNÍCH PRODUKTŮ Z VÁPENCE</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Historie využití vápence</b>	<b>9</b>
<b>3.2. Technologie výroby vápna</b>	<b>9</b>
3.2.1. Vzdušné vápno	10
3.2.2. Hydraulické vápno	12
3.2.3. Výrobci vápna v ČR a ve světě	12
<b>3.3. Technologie výroby cementu</b>	<b>13</b>
<b>3.4. Základní druhy cementu</b>	<b>17</b>
<b>4. NOVÉ MOŽNOSTI PRŮMYSLOVÉHO VYUŽITÍ VÁPENCE</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Sklářství</b>	<b>18</b>
<b>4.2. Keramika</b>	<b>18</b>
<b>4.3. Vápenec jako nástroj k ochraně životního prostředí</b>	<b>19</b>
4.3.1. Odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou	19
4.3.1.1. Technologický proces odsiřování	20
4.3.1.2. Příprava vápencové suspenze	21
4.3.1.3. Zpracování energosádrovce	22
4.3.1.3. Nové metody výroby sádry z energosádrovce	22
4.3.2. Polosuchá odsiřovací metoda	23

4.3.3. Čištění odpadních vod a úpravě kalů	23
4.3.1.1. Odpadní kal pro výrobu cementu	24
4.3.4. Úprava pitné a průmyslové vody	25
4.3.5. Sorbety	26
4.3.6. Jiné využití vápenců pro ochranu životního prostředí	27
<b>4.4. Cukrovarnictví</b>	27
4.4.1. Využití saturačních kalů	28
<b>4.5. Pigmenty</b>	29
<b>4.6. Výroba papíru</b>	29
<b>4.7. Vápenec při výrobě plastů</b>	29
<b>4.8. Jiné možnosti využití vápence</b>	30
<b>5. ZÁVĚR</b>	31
<b>6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b>	32
Přílohy	

## 1. ÚVOD

### 1.1. Vápenec

Vápence patří mezi horniny sedimentární. Pokud projdou metamorfními procesy, nazývají se vápenci krystalickými. Podle Gemricha et. al. (1998) kolísá zastoupení vápenců v zemské kůře v rozmezí od 18 do 29 % ze všech sedimentárních hornin v ní obsažených. Jiné prameny (Kužvart, 1983) odhadují podíl vápenců pouze na 15 %. V Českém masívu, který tvoří větší část území České republiky, je 9 % všech sedimentů tvořeno vápenci.

#### 1.1.1. Vznik vápence a diagenese

Vápence patří mezi sedimenty biochemické a chemické. Jejich vznik byl podmíněn biogenními a chemickými pochody. Převážná část vápenců pochází z marinního prostředí a na jejich vzniku se podílely horninotvorné organizmy (Petránek, 1963). Nejvýznamnějšími jsou koráli, ostnokožci, foraminifera, stromatofory, řasy, plži, mlži,...

Mohly se usazovat již dříve jako pevné struktury, pak tvoří např. různé korálové a řasové biohermy a biostromy.

Pokud vápence sedimentovaly v klastickém stavu, byly později zpevněny diagenézí. Proces diagenese spočívá v druhotné rekrystalizaci karbonátu, při které se původní jemný materiál mění na pevnou a zřetelněji zrnitou horninu.

K dalším projevům diagenese vápenců patří silifikace (vznik mobilizací  $\text{SiO}_2$ , který je rozptýlen v karbonátovém sedimentu. Příčinou přítomnosti  $\text{SiO}_2$  jsou křemité organické zbytky, především opálové schránky mřížovců, jehlice křemitých hub nebo schránky rozsivek.

Při dalším procesu - dolomitizaci roste obsah dolomitu ve vápenci. Jakmile obsah dolomitu ve vápenci překročí 10 %, jedná se o dolomitický vápenec.

Pokud byly vápence postíženy metamorfními procesy, nazývají se vápenci krystalickými. Tyto vápence obsahují příměsi vysokotlakých a vysokoteplotních minerálů (chlority, slídy, amfiboly, grafit,...). Celosvětově tvoří krystalické vápence pouze malé procento z veškerých vápenců, v Českém masívu se však v některých metamorfních sériích nachází jeho důležitá ložiska. Často se pro tento typ vápenců užívá nepřesně název mramor. (Kužvart, 1983)

Podle vzniku v čase jsou vápence na území ČR velmi nerovnoměrně rozloženy. Výjimečně lze nalézt proterozoické, kambriické a ordovické vápence. V siluru ale nastupuje významná a mohutná vápencová sedimentace, jejíž vyvrcholení nastává v devonu a spodním karbonu. V dalším vývoji Země, tzn. v permu a triasu je opět vápencová sedimentace nepatrná a nevýznamná. Avšak v juře jejich sedimentace převládá a v křídě je jich rovněž dostatek. Mladší terciérní a kvartérní vápence jsou výjimkou (Petránek, 1963).

### 1.1.2 Mineralogické složení vápence

Základní složkou karbonátových hornin je kalcit  $\text{CaCO}_3$ , dále jeho nestálá forma aragonit a dolomit. Kalcit zčásti může být klastický materiál (zrna, valounky i větší úlomky), nebo je organoklastického původu tzn., že vznikal převážně rozrušením schránek organismů, kosterních částí, či jiných pevných částí těl organismů.

Aragonit jako nestálá forma  $\text{CaCO}_3$  se nachází zejména v recentních uloženinách. Je součástí mnohých schránek organismů, může se objevit i ve vápnitých bahnech v jeho typické podobě jehlicovitých krystalů.

Dolomity můžeme rozdělit na dva druhy: dolomity primárního původu a dolomity sekundárního původu (tj. diagenetické a epigenetické). Výskyt dolomitů primárního původu je vzácný. Vyznačují se nápadnou jemnozrnností svých částic (pod 0,01 mm). Dolomity sekundárního původu se v přírodě vyskytují mnohem častěji. Jsou charakteristické zřetelnějším stupněm krystalizace - to platí zvláště pro dolomitické vápence.

Stopově bývá ve vápencích zastoupen siderit, volný  $\text{SiO}_2$ , sírany, sírníky, objevují se rovněž jílové minerály, či autigenní živce (Konta, 1972). V krystalických vápencích se rovněž vyskytují silikáty.

### 1.1.3. Chemické složení

Chemické složení vápenců (i dolomitů) je velmi proměnlivé podle toho, jakým podílem se na něm účastní kalcit, dolomit a ostatní minerály nebo příměsi. Důležitým znakem pro rozpoznávání vápence od dolomitu je obsah uhličitanu hořečnatého ( $\text{MgCO}_3$ ) v hornině. Je-li  $\text{MgCO}_3$  přítomen v hornině do 2% (neboli přibližně do 1%  $\text{MgO}$ ), může jít o hořečnatou izomorfní příměs v kalcitu. Pokud je obsah  $\text{MgCO}_3$  vyšší, objevuje se zpravidla již samostatný dolomit. Dalšími významnými látkami, které ovlivňují chemické složení karbonátových hornin, jsou  $\text{SiO}_2$ , jílovité příměsi, které se projevují zvýšeným obsahem oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alkálií (především  $\text{K}_2\text{O}$ ) a vody, dále pak příměsi železa (oxidy, hydroxidy, sírníky), síry (hlavně z pyritu), fosforu (vázaného na fosfáty Ca) a organických látek (Jirásek et al., 2007). Klasifikace řad vápenec – dolomit a vápenec – jíl jsou uvedeny v tab. č. 1 a 2.

**Tab. č. 1 – Klasifikace řady vápenec – dolomit**

Hornina		
	vápenec	dolomit
Vápenec	100 - 95	0 - 5
Slabě dolomitický vápenec	95 - 75	5 - 25
Dolomitický vápenec	75 - 50	25 - 50
Vápnitý dolomit	50 - 25	50 - 75
Slabě vápnitý dolomit	25 - 5	75 - 95
Dolomit	5 - 0	95 - 100

*Zdroj: Gemrich, Lahovský, Táborský (1998)*

Tab. č. 2 – Klasifikace řady vápenec – jíł

Sediment		
	CaCO <sub>3</sub>	Jíl
Vápenec vysokoprocenní	100 - 98	0 - 2
Vápenec chemický, čistý	98 - 95	2 - 5
Vápenec	95 - 90	5 - 10
Jílovitý vápenec	90 - 75	10 - 25
Slín vysokoprocenní	75 - 40	25 - 60
Slín nízkoprocenní	40 - 15	60 - 85
Vápnitý jíł	15 - 5	85 - 95
Jíl	5 - 0	95 - 100

Zdroj: Vachtl, Konta, Soukup (1952)

#### 1.1.4. Hlavní druhy vápenců

V této kapitole je pojednáno o hlavních druzích vápenců, tak, jak je ve své knize rozdělil J. Petránek (1963), jsou zde vyjmenovány i některé jiné možnosti jejich členění.

Petránek (1963) rozdělil vápence podle jejich horninové struktury. Tímto způsobem se vápence dělí na hrubě úlomkovité se slepencovitou nebo brekciovitou strukturou, které lze označit jako vápencové psefity. Tyto horniny obsahují více než 50 % karbonátu se zrny většími než 2mm. Jiným druhem jsou detritické a organodetritické vápence. Nejtypičtějším zástupcem organodetritických vápenců jsou tzv. krinoidové vápence. Dále je rozděluje na organogenní vápence, které jsou složeny převážně z různých schránek, lastur a kosterních zbytků. Lze je rozdělit na fytogenní a zoogenní. Kalové vápence tvořené jemnozrnnými karbonátovými částicemi, mají zrnitost mezi 0,1 – 0,0001 mm. Obsahují nad 90 % CaCO<sub>3</sub> (v některých případech až 98 %). Speciálním druhem kalových organodetriticko-kalových vápenců je křída. Mezi další druhy vápenců podle strukturních vlastností patří vápence pelitomorfnní, zrnité, chuchvalcovité a oolitické. Oolitické vápence jsou tvořeny ooidy, které jsou uloženy v jemnozrnné matrix s typickou příměsí detritu.

Další možností klasifikace je členění podle Folka, které je všeobecně používáno pro zpevněné vápence. Dělí je na allochemické (tvořené klasty a obsahující v pojivu sparit nebo merit), orthochemické (mikritové nebo sparitové, vzniklé chemickým vysrážením) a biolitové, které jsou tvořeny na místě rostoucími a přerůstajícími organismy. Allochemické a biolitové vápence jsou především mořského původu.

Podle obsahu fosílií jsou vápence označovány speciálními názvy - teutloporové, diploporové, lithaminové – tvořené triasovými, či neogenními řasami, fusulinové a nummulitové – tvořeny prvoky, globigerinové. Dále je možné se setkat s vápenci korálovými, brachiopodovými, krinoidovými, orcocerovými nebo bryzoovými.

Většina těchto vápenců je buď allochemická, nebo biolitová.



## 1.2. Vápenec jako nerostná surovina

V současné době je pro vápence z hlediska jejich využití jako užívána jednoduchá klasifikace, podle níž jsou zařazeny v Geofondu ČR do registru ložisek.

1. Vysokoprocenní vápenec (VV) – s obsahem karbonátové složky vyšším než 96 % (z toho max. 2%  $MgCO_3$ )
2. Vápenec ostatní (VO) – s obsahem alespoň 80 % karbonátů (z toho max. 15 %  $MgCO_3$ )
3. Zemědělské vápenec – obsahují nejméně 75 % karbonátů (u nebilančních zásob stačí 70 %)

Do bilance zásob vápenců ostatních a zemědělských jsou zahrnuta některá ložiska dolomitů a vápenných dolomitů.

V obchodní a technické praxi je jakost vápenec posuzována podle chemického složení uvedeného v normě ČSN 72 1217

Tab. č. 3 – Chemické složení vápenců – podle ČSN 72 1217

Chemické složení	Třída							
	jakosti							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$CaCO_3 + MgCO_3$ nejméně	98,5	97,5	96	95	93	85	80	75
z toho $MgCO_3$ nejvýše	0,5	0,8	2	4	6	10	15	
$SiO_2$	0,3	0,8	1,5	3	4,5	6	8	18
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,2	0,4	0,8	2	3,5	5	6	6
z toho $Fe_2O_3$	0,03	0,1	0,3	1	2	2,5	2,5	
$MnO$ nejvýše	0,01	0,03	0,03			nestanoví se		
$SO_3$ nejvýše	0,08	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	2

Zdroj: opis z normy ČSN 72 1217- pozn. hodnoty platné pro vzorek vysušený při 105 – 110°C

Jednotlivé třídy vápenec uvedené v tabulce jsou určeny převážně pro tyto účely:

- I. třída – sklářské, gumárenské, pro chemii, hutě, výrobu stavebních hmot, výrobu vzdušného vápna, papírenství, farmacie, výroba barev
- II. třída – sklářské, gumárenské, pro výrobu stavebních hmot, pro výrobu vzdušného vápna, chemii a hutě, výroba barev
- III. třída – cukrovarnické, potravinářské, gumárenské, sklářské, pro chemii, výrobu buničiny, odkyselování vod, jemnou keramiku, výrobu stavebních hmot, hutě.
- IV. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, hutě, zemědělské (krmné) účely.
- V. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, zemědělské (krmné) účely.
- VI., VII. a VIII. třída – zemědělské, pro výrobu stavebních hmot a další průmyslové účely. (ČSN 72 1217)

## 2. LOŽISKA VÁPENCE V ČESKÉ REPUBLICE

### 2.1. Vývoj těžby a zásoby ložisek vápence

Území České republiky je poměrně bohaté na výskyt vápenců všech typů. Geologické zásoby jsou ověřeny s výhledy na staletí. Jejich využití je ovšem do značné míry omezeno horší kvalitou, geologickými podmínkami a střety s požadavky na ochranu životního prostředí. Zatímco v roce 1988 bylo v GEOFONDU ČSSR evidováno necelých 100 ložisek vápence a z toho bylo těženo 43 (Kužvart, 1983), v roce 1997 registroval GEOFOND ČR celkem 103 výhradních ložisek vápence, z nichž bylo těženo pouze 26, v roce 2006 již bylo v jeho registru zapsáno pouze 88 ložisek a z toho bylo těženo 23. Z tohoto krátkého přehledu je jasně vidět, že vývoj těžby vápenců v ČR má trvalý klesající trend. Oproti roku 1988 klesla těžba v r. 1997 o 32 % (Gemrich et al., 1998). Tento trend byl důsledkem změn v 90. letech, které způsobily krátkodobý, ale výrazný pokles spotřeby cementu, vápna a mletých tříděných vápenců, a to i při započtení vývozu. Z údajů Svazu výrobců cementu a vápna Čech, Moravy a Slezska je rovněž zřejmé, že prudce poklesla i těžba vysokoprocenních vápenců (viz tab.č.4). Naopak dnes je situace opačná a těžba nestačí reagovat na eskalaci nové výstavby a jen cementu se k nám dováží více než milion tun ročně. (Jirásek et al., 2007)

**Tab. č. 4 – Klesající trend těžby VV a VO v letech (1988 – 2006)**

Těžba v tis. T			
Vysokoprocenní vápence	7 552	4 536	4 163
Ostatní vápence	8 737	6 474	4 891
Celkem	16 289	11 010	9 054

Zdroj: GEOFOND ČR

Vyhodnocené zásoby vápenců v ČR (bilanční i nebilanční) činí 4,3 mld. tun. Při současném objemu těžby, vychází životnost zásob vápenců ČR přibližně na 450 let. Předpoklad (Gemrich et al., 1998) očekával v následujících letech nárůst těžby vápenců až o 20 % v souvislosti s odsiřováním tepelných elektráren v severních Čechách. Tento předpoklad se ale nenaplnil a objem těžby v následujících letech osciloval okolo 10 mil. t ročně (viz tab. č.5). Vápenec se u nás těží především pro výrobu stavebních hmot. V následujících letech je ale očekáván pokles těžby a tím i prodloužení životnosti zásob v ČR. Z hlediska ochrany krajiny a územních plánů se ovšem musí počítat i s jejich odpisy.

**Tab. č.5 – Stav celkových zásob vápenců v ČR (stav k 31.12. 2006)**

Počet ložisek celkem	100	99	95	91	88
Těžená ložiska	24	24	25	25	23
Celkové zásoby (kt)	4 776 754	4 525 784	4 47 004	4 453 558	4 295 554
Bilanční prozkoumané	1 826 345	1 815 869	1 845 807	1 709 724	1 699 360
Bilanční vyhledané	2 291 983	2 039 737	1 931 626	1 912 168	1 804 009
Nebilanční	658 426	670 178	669 571	831 666	792 185
Celková těžba (kt)	9 871	10 236	10 568	9 912	10 193

Podle [www.geofond.cz](http://www.geofond.cz)

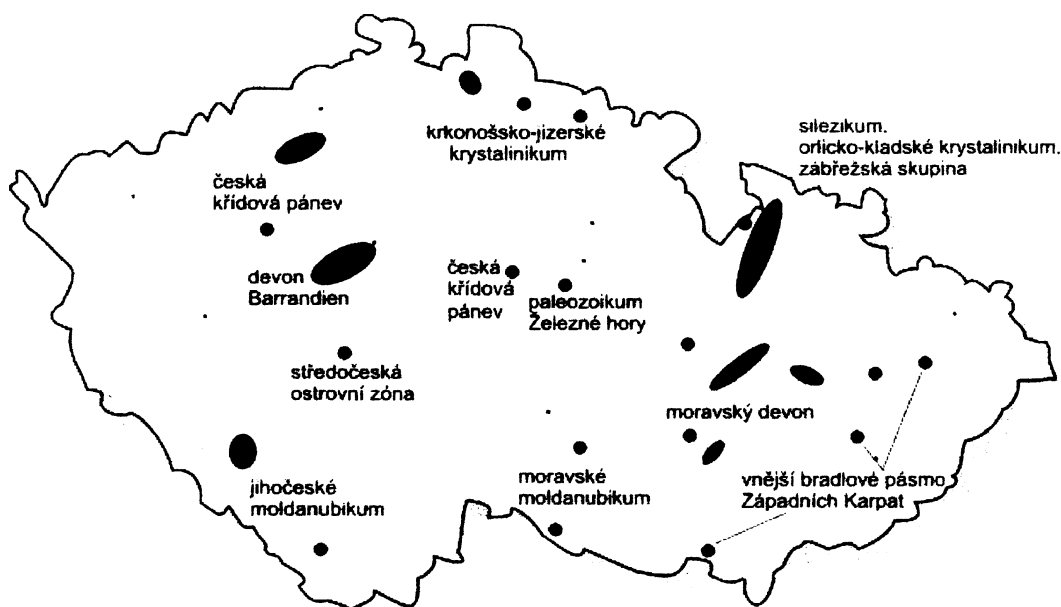
## 2.2. Přehled ložisek vápenců v ČR

Podle stratigrafického zastoupení mají vápence v ČR největší ložiskový význam v sedimentárních oblastech staršího paleozoika, především v devonu (M. Kužvart, 1983). Tato skutečnost je zapříčiněna ideálními klimatickými a paleogeografickými podmínkami, které v Čechách panovaly v siluru a spodním devonu (Barrandien, Chrudimsko-ostrovni zóna) a středním a svrchním devonu na Moravě (Moravský kras, konicko-mladečský devon, přerovský a hranický devon). V Čechách se dále objevují ložiska vápence v ostrovni zóně paleozoika, cenomanu a terciéru, na Moravě pak v devonu Severomoravského krasu a Hornomoravského úvalu, juře tektonických šupin střední skupiny flyšových sedimentů, a v neogénu.

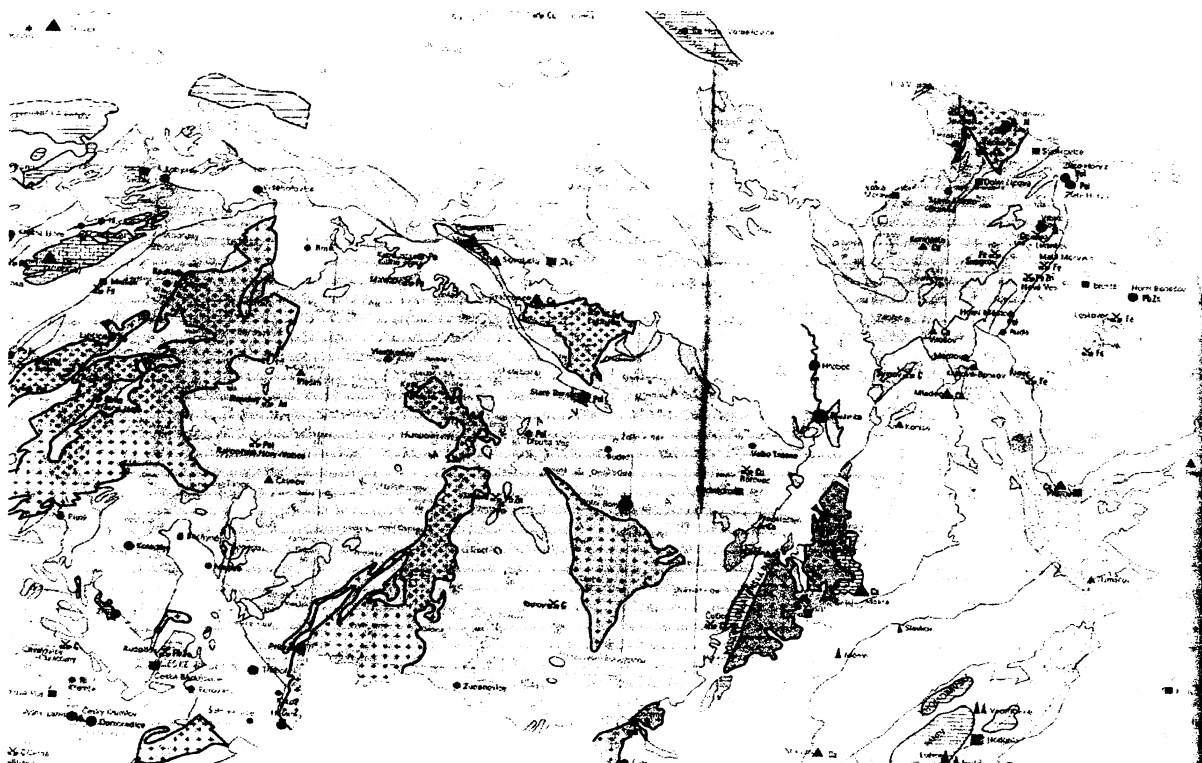
V krystalinických oblastech se nejvýznamnější ložiska nachází v moldanubiku, kde jsou nejstarší (proterozoikum) a vystupují ve dvou pestrých sériích – sušicko-votické a krumlovské. Další významná ložiska leží v krkonošsko-jizerském krystaliniku v západních sudetech a v sérii Branné ve východních Sudetech (silezikum). V obou těchto případech se jedná o přeměněné devonské nebo silurské vápence. Ostatní známá krystalinická ložiska nemají podstatný významu a jsou evidována jako nebilanční (moravská část moldanubika, moravikum, stroňská série, Krušné hory).

Na Přerovsku rovněž vystupuje řada menších ložisek travertínů (Tučín, Kokory) kvartérního stáří (pleistocén).

## 2.3. Významná ložiska vápenců v ČR



Obr. č. 1 – ložiskové oblasti vápenců v ČR, Jirásek et al. (2007)



*Obr. č. 2 – Významná ložiska vápenců v ČR, Dudek et al., 1967 – zachyceny jsou pouze oblasti Barrandienu, moldanubika, moravského devonu a vnějšího bradlového pásma Západních Karpat (Ložiska vápenců jsou označeny modrými trojúhelníky)*

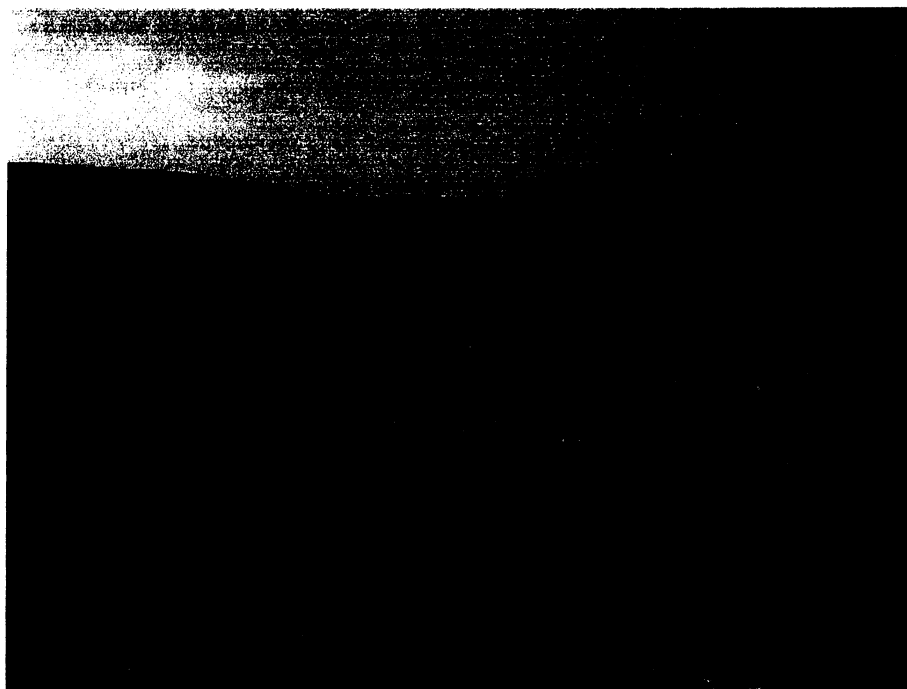
Z obrázku č. 1 vyplývá, že distribuce ložisek v ČR rozložena do několika hlavních oblastí. Jedná se o vápence Barrandienu, vápence Železných hor, vápence ostrovní zóny, vápence jihočeského moldanubika, vápence krkonošsko-jizerského krystalinika, vápence české křídové tabule v Čechách. Na Moravě se nachází vápence moravského devonu (Moravský kras), moravského moldanubika a vnějšího bradlového pásma Západních Karpat.

Nejvýznamnější ložiska se nachází v Barrandienu (Čertovy schody, Kosoř), dále v Železných horách (Prachovice), v Moravském krasu a okolí (Mokrá), dále v oblasti hranického devonu (Mladeč, Hranice na Moravě (viz obr.č. 3), dále v oblasti silezika (Vitošov, Štramberk). (Jirásek et al., 2007)

Na těchto ložiskách se těží převážně vysokoprocenní nebo čisté vápence. Těží se povrchovým způsobem. Úložné poměry těchto ložisek jsou různě složité a zkrasování je rovněž různě pokročilé. Z tohoto úhlu pohledu se jako nejsložitější jeví ložisko Mladeč.

Vytěžený vápenc je zpracováván v cementárnách Praha – Radotín (z ložiska Kosoř), dále v cementárně Mokrá, v cementárně Prachovice, dále v Čížkovicích a V Hranicích na Moravě. Převážná část výroby těchto cementáren se zaměřuje na výrobu portlandského cementu.

Vápenky jsou umístěny u lomů Čertovy schody, Vitošov, Vitoul, Štramberk, Hydčice a Kunčice nad Labem. Vyrábějí všechny druhy vápna a vápenného hydrátu, Vitošov vyrábí vápenné brikety (užívané pro výrobu železa), Vápenka Vitoul produkuje jemně mleté vápence. Maltové směsi se vyrábějí v Kunčicích a v Loděnici u Berouna. (Surovinové zdroje ČR, 2007)



Obr. č. 3 – Stěnový víceetážový lom Firmy Cement Hranice, [www.geologie.vsb.cz](http://www.geologie.vsb.cz) – foto: M. Vavro, 2006

#### 2.4. Ceny vápence na domácím a světovém trhu

V této kapitole popíšu pouze ceny vápenců. Ceny jeho produktů bude vhodnější prezentovat v následujících kapitolách. Cena vápenců je ovlivněna hlavně jeho kvalitou. Logicky mají nejvyšší cenu vysokoprocenní vápence používané zejména v hutnictví, chemickém průmyslu, sklářství, papírenství cukrovarnictví. Průměrné ceny vysokoprocenních vápenců se průměrně v roce 2006 pohybovaly mezi 195 – 470 Kč za tunu. Ceny drceného vápence podle obsahu  $\text{CaCO}_3$  kolísaly mezi 150 – 250 Kč za tunu. Za nejvyšší ceny se prodával mletý vápenec, jehož ceny kolísaly v rozmezí od 400 do 1200 Kč za tunu. (Starý et al., 2007)

Tab. č. 6 – Ceny světového trhu

Komodita/Rok		2002	2003	2004	2005	2006
uhličitan vápenatý mletý (GCC), nátěrová jakost, EXW Velká Británie	GBP/t	91,50	91,50	91,50	91,50	91,50
uhličitan vápenatý srážený (PCC), nátěrová jakost, EXW Velká Británie	GBP/t	358,50	358,50	358,50	358,50	385,00
uhličitan vápenatý srážený (PCC), jemný (0,4–1,0 mikron), FOB USA	USD/st	260,00	260,00	260,00	260,00	260,00
uhličitan vápenatý srážený (PCC), velmi jemný (0,02–0,36 mikron), FOB USA	USD/st	562,50	562,50	562,50	562,50	562,50

Starý et al., 2007

## 2.5. Zahraniční obchod s vápencem

Zatímco ještě v nedávných letech převládal vývoz přírodního vápence nad dovozem, dnes má srovnání dovozu a vývozu opačný charakter (viz tab. č. 7), import klesl mezi lety 2004 – 2006 téměř na polovinu, protože se obchod přesouvá k meziproduktům - přírodní vápenec je do ČR dovážen, a to převážně ze Slovenska. Český vývoz se pohybuje mezi 100 a 200 kt ročně. Za poslední roky se zvýšil hlavně vývoz do Polska na úkor Německa.

Tab. č. 7 – Zahraniční obchod s vápencem

	2002	2003	2004	2005	2006
Dovoz (t)	478 187	524 152	398 670	170 303	215 210
Vývoz (t)	211 956	103 111	133 184	123 299	161 380

Zdroj: Starý et al., 2007

## 3. TECHNOLOGIE VÝROBY ZÁKLADNÍCH PRODUKTŮ Z VÁPENCE

### 3.1. Historie využití vápence

Historie využití vápenců sahá až hluboko do pravěku. V té době bylo ještě využití pasivní a krasové jeskyně a výklenky sloužily jako dobré úkryty. Úprava těchto úkrytů pro pohodlnější obývání přechází již do charakteru aktivního využívání vápenců. V neolitu pokračovalo hojné využívání vápenců, pro jejich snadnější opracovatelnost, než měly např. pazourky či obsidiány. Později se člověk naučil pálit vápno i po smíchání tohoto produktu s vodou i maltu. Postupně se přimíchávaly další přísady, které vytvořily základ pro cement. (Škvára F, 1995)

### 3.2. Technologie výroby vápna

Počátky výroby vápna sahají až do doby kamenné, kdy se vypalovalo v primitivních pecích. Z těchto pecí se postupně vyvinuly pece šachtové s vnějším topením, páleným dřevem, dlouhoplamenným uhlím nebo olejem. Paralelně se vyvíjely i šachtové pece na vnitřní topení. Jako palivo se používal koks nebo dřevěné uhlí.

Od roku 1864 se začaly pro výpal vápna používat kruhové pece, čímž se sice snížila spotřeba energie, na druhé straně tento způsob výroby byl náročný na kvalifikované pracovníky a namáhavý. V polovině 20. stol. se začínají vyrábět šachtové a dlouhé rotační pece. Dlouhé rotační pece se v Evropě příliš neuplatnily, protože jejich měrná spotřeba tepla je pro evropské podmínky příliš vysoká, naopak v Kanadě a USA jsou dnes některé dlouhé rotační pece v provozu. (Gemrich et al., 1998)

Dnes nejpoužívanější jsou krátké rotační pece opatřené předřazenými výměníky tepla. Nejpoužívanějšími pecemi v ČR jsou pece stavěné firmou Maerz. Ty jsou vhodné pro výrobu měkce i tvrdě páleného vápna se stejnou jakostí, nízkou spotřebou tepla a se širokým rozsahem výkonu

a granulometrie použitého vápence. U nás jsou v provozu na Čertových schodech, ve Vitošově a ve Velkých Hydčicích. (materiály firmy Maerz, 2006). Provozované šachtové pece v ČR jsou dnes čtyři.

### 3.2.1. Vzdušné vápno

Vzdušné vápno je typickým představitelem vzdušných pojiv a zároveň patří k nejdéle používaným pojivům vůbec. Z technologického hlediska je vápno názvem pro oxid vápenatý (CaO) s různým podílem oxidu hořečnatého (MgO). Vyrábí se pálením čistých, vysokoprocentních nebo dolomitických vápenců na 1000 – 1250 °C (tj. pod mez slinutí). Podle obsahu MgO se vápno dělí na vápno vzdušné bílé (obsah MgO pod 7 %) a vápno dolomitické vzdušné (obsah MgO nad 7 %). (Viz. tab č. 9)

Vzdušné vápno se vyrábí z upravených surovin, vápenců nebo dolomitických vápenců, v různých typech pecí a pecních agregátů při teplotách 1000 - 1250°C. Pro výpal se používají ostře tříděné vápence ve frakcích 80 – 100 mm nebo 120 – 180 mm. Výsledným produktem je nehašené vápno, které chemicky odpovídá složení CaO a je výsledkem dekarbonatizace vápence (CaCO<sub>3</sub>). Proces dekarbonatizace popisuje rovnice



Z hlediska hmotnostní bilance v rovnici platí, že při úplném rozkladu CaCO<sub>3</sub> na CO<sub>2</sub> a CaO vznikne ze 100 kg 56 kg CaO a 44 kg CO<sub>2</sub>. K dekarbonatizaci CaCO<sub>3</sub> dochází v závislosti na vnějších podmínkách již při teplotě 600 °C (Škvára, 1995). Dekarbonatizace podvojného uhličitanu hořečnato-vápenatého probíhá podle rovnice: (Boynton, 1966)



S vyšší teplotou a s vyšší rychlostí výpalu vzrůstá podíl hutnější a méně reaktivní struktury. Vliv teploty výpalu na vlastnosti vápna je popsán v tab. č. 8. Výsledný produkt je označován jako tvrdé pálené vápno. Tento druh vápna je vhodný pro výrobu autoklávovaného pórobetonu (výrobky typu YTONG a HEBEL). Naopak měkce pálená vápna jsou vhodná pro výrobu malt a omítek. (www.lhoist.com)

**Tab. č. 8 – Vliv teploty výpalu na vlastnosti vápna**

Teplota výpalu	900 °C	1300 °C
Pórovitost	53%	34%
Objemové smrštění	10%	22%
Objemová hmotnost	1200 kg·m <sup>-3</sup>	1700 kg·m <sup>-3</sup>

Zdroj: Svoboda a kol., 2004

Druhou částí pálení vápna (resp. použití vápna ve stavebnictví) je hašení vápna. Hašením se pálené vápno (CaO) převádí na hydroxid vápenatý (vápenný hydrát) – Ca(OH)<sub>2</sub>. Je to důležitý stupeň ve zpracování vápna. Proces hašení je doprovázen vývinem tepla a nabýváním vápna na objemu. Hašení vyjadřuje následující chemická rovnice:



**Mokrý hašení** se ještě v nedávné době zpravidla provádělo přímo na stavbách. Spočívá ve skrácení vrstvy páleného vápna vodou v ploché a otevřené nádobě zvané hasnice (karb). Teplota hašeného vápna nesmí překročit 100 °C. Hašení se provádí za výrazného přebytku vody (240 – 320 l vody na 100 kg vápna). Takovýmto způsobem vyhašené vápno se nechává před použitím určitou dobu odležet. V dnešní době je pro průmyslové účely, stavebnictví a pro potřeby životního prostředí již dodáván suchý vápenný hydrát vysoké jakosti.

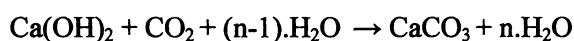
**Suché hašení** se uskutečňuje ve speciálním mísícím zařízení přímo ve vápence. Provádí se s malým přebytkem vody (60 až 70 litrů na 100 kg páleného vápna). Při hydrataci se přebytečná voda účinkem tepla odpaří a výsledným produktem je práškovitý vápenný hydrát (hydroxid vápenatý). Pro stavební účely se vápenný hydrát může používat přímo jen do malt pro zdění, pro jiné účely se musí také nechat odležet. (Škvára, 1995)

**Tab. č. 9 – Druhy vzdušného vápna podle ČSN EN 459-1- pozn. Hodnoty pro obsah oxidů platí pro nehašené vápno. V případě hašeného vápna a vápenné kaše je nutné odpočíst volnou a vázanou vodu.**

Označení	Značení	Obsah CaO+MgO (hm%)	Obsah MgO (hm%)	Obsah SO <sub>2</sub> (hm%)
Bílé vápno 90	CL90	≥ 90	≤ 5 (7)	≤ 2
Bílé vápno 80	CL80	≥ 80	≤ 5 (7)	≤ 2
Bílé vápno 70	CL70	> 70	< 5 (7)	≤ 2
Dolomitické vápno 85	DL85	≥ 85	≥ 30	≤ 2
Dolomitické vápno 80	DL80	≥ 80	≥ 5	≤ 2
Doplňující třídění	Přijata			
Nehašené vápno	Q			
Hašené vápno bílé	S			
Polohašené vápno dolomitické	S1			
Plně hašené vápno dolomitické	S2			

ČSN EN 459-1

Tuhnutí vápenné malty probíhá sesycháním koloidního gelu vápenného pojiva. Tuhnutí je vyvoláno odpařováním přítomné vody. Hlavním procesem při tvrdnutí vápenné malty je karbonatizace (uhličitanové tvrdnutí). Ke karbonatizaci dochází působením vzdušného oxidu uhličitého podle rovnice:



Karbonatizace vyžaduje přítomnost alespoň malého množství vody v tvrdnoucí maltě a vzhledem k nízké koncentraci CO<sub>2</sub> ve vzduchu (0,03 obj. %) probíhá jen velmi pomalu.

Vápenný hydrát má mimo jiné velké možnosti využití např. v chemickém průmyslu. Po přidání vody do suchého vápenného hydrátu se vytváří tzv. vápenné mléko, což je suspenze jemných částic hydroxidu vápenatého a jeho nasycený roztok.



Hydroxid vápenatý nejpožívanější zásadou v chemickém průmyslu a je považováno za druhou nejdůležitější chemikálii v těžké chemii, a to hned po kyselině sírové. Je nezbytný spolu s vápnem pro výrobu více než padesáti výrobků. (Gregerová, 1996)

### 3.2.2. Hydraulické vápno

Hydraulické vápno je pojivo připravené buď pálením vápenců, dolomitických vápenců nebo vápnitých slínů a slínovců (tj. karbonátových hornin s přírodním obsahem hydraulických součástí) pod mez slinutí, tedy na maximální teplotu 1250 °C nebo společným semletím vzdušného vápna s vhodnými přísadami, obsahujícími hydraulické oxidy (tzv. umělé hydraulické vápno). Podle obsahu hydraulických složek se dělí hydraulická vápna na slabě a silně hydraulická.

Dominantní složkou, odpovědnou za hydraulické vlastnosti hydraulického vápna, je dikalciumsilikát – C<sub>2</sub>S, tj. 2 CaO.SiO<sub>2</sub>). Hydraulické vápno neobsahuje, na rozdíl od portlandského cementu, trikalciumsilikát – C<sub>3</sub>S, tj. 3 CaO.SiO<sub>2</sub>), který vzniká až při teplotách nad 1250 až 1300 °C.

Výroba hydraulického vápna je obdobná jako u vzdušného vápna, tedy v šachtových nebo rotačních pecích.

Hydraulická vápna se v minulosti používala zejména pro výrobu malt nebo omítek. Z hlediska vlastností v sobě kombinují vlastnosti vzdušného vápna a cementu – oproti vápenným omítkám se vyznačují větší odolností vůči povětrnostním vlivům a tedy vyšší životností, naopak vůči cementům si zachovávají základní vlastnost vápen, tj. plasticitu. Hydraulická vápna se mohou používat například při opravách starých budov. (Svoboda, 2004)

### 3.2.3. Výrobci vápna v ČR a ve světě

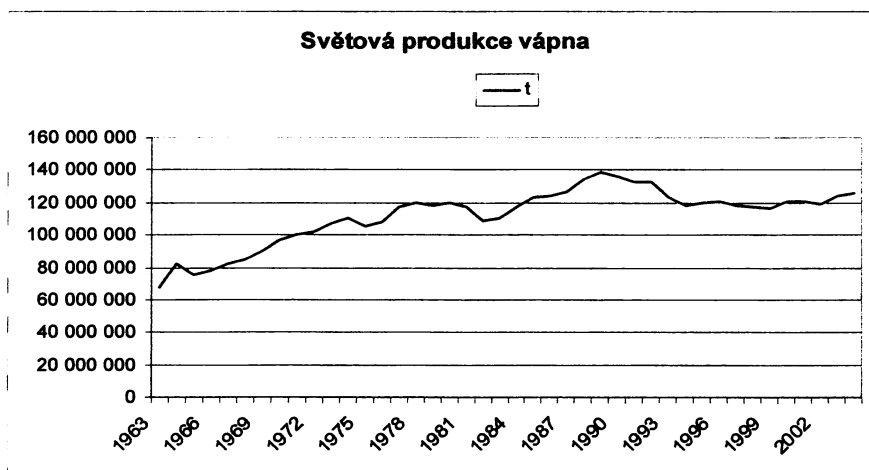
V současné době vyrábí vápno 7 společností. Jedná se o podniky Vápenka Čertovy schody a.s., Vápenka Vitošov s.r.o., Vápenka Vitoul s.r.o., Kotouč Štramberk s.r.o., Carmeuse Czech Republic s.r.o., Hasit Šumavské vápenice a omítky a.s., Krkonošské vápenky Kunčice a.s. (Surovinové zdroje ČR, 2007).

Světovou produkci (viz. tab. č. 10 ) zajišťují ze dvou třetin Čína, USA, Rusko, Japonsko, Německo, Brazílie a Mexiko. Vývoj světové produkce vápna je zachycen na grafu č. 1.

**Tab. č. 10 – Světová výroba vápna**

Rok	2002	2003	2004	2005	2006 e
Produkce, mil. t (dle MCS)	116	120	126	127	130

*Starý et al., 2007*



Graf č. 1 – Světová produkce vápna (v tunách), převzato z [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov)

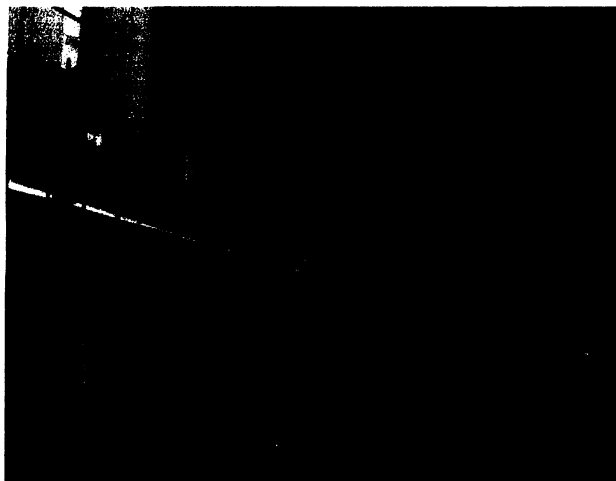
### 3.3. Technologie výroby cementu

Cementy jsou v současnosti nejpoužívanějším pojivem ve stavebnictví. Podle ČSN EN 197-1 (72 2101) je cement hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě.

Zatímco výroba vápna sahá do dávných dob, cement je fenoménem vzniklým před 200 lety, kdy anglický kameník Joseph Aspdin získal anglický patent č. 5022 – Zlepšení způsobu výroby umělého kamene. Vynálezce popsal výrobu maltoviny, kterou nazval portlandským cementem (barva podle svrchnojurského vápence v okolí anglického města Portland).

Tzv. mokrý proces výroby byl dlouho považován za vhodnější způsob výroby cementu. Proces tohoto způsobu výroby spočívá v tom, že se semílá na surovinový kal, který je možno dokonale homogenizovat. Největší nevýhodou tohoto způsobu výroby je vysoká spotřeba tepla související s nutností odpaření vody z kalu. (Gemrich, Lahovský, Táborský, 1998). Dlouhé mokré rotační pece se zvětšovaly, prodlužovaly a dál technicky a konstrukčně zdokonalovaly (zejména vnitřními vestavbami). Díky těmto úpravám dosahovaly pece nižší spotřeby tepla, zároveň ale vyššího výkonu a vyšší kvality vypáleného slínku.

Modernější způsob výroby cementu je tzv. suchý způsob. Vyvíjel se souběžně s mokrým procesem po řadu let. Vyrábí se rovněž v rotačních pecích (viz obr. č. 4), ve kterých jsou ale vestavěny cyklonové výměníky tepla s přístavbou předkalcinace. To umožňuje zvýšení výkonu na 10 000 t.den<sup>-1</sup> a snížení měrné spotřeby tepla na 2,9 – 3,1 MJ.kg<sup>-1</sup> slínku a ke snížení produkce oxidů dusíku oproti mokrému způsobu výroby. Tato technologie způsobila postupný zánik mokrého způsobu výroby cementu.



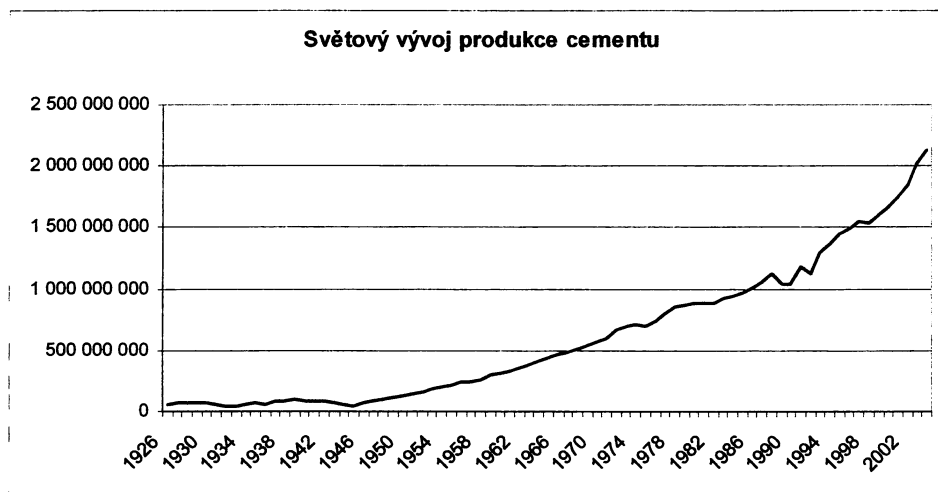
Obr. č. 4 – Rotační pec pro suchý způsob výroby cementu, závod Mokrá, foto: Vavro, 2006, [www.geologie.vsb.cz](http://www.geologie.vsb.cz)

Ještě v roce 1990 bylo v ČR 9 cementáren a z toho 3 vyráběly cement mokrým způsobem, což představovalo 14 % z celkové hmotnosti slínku. Poté došlo k rozsáhlé modernizaci cementáren. V současné době je v ČR 5 cementáren a všechny vyrábějí cement suchým způsobem. Celková produkce v ČR dosahuje 3850 kt cementu za rok. (Starý et al., 2007). Světovou produkci cementu (viz tab. č. 11) zajišťuje ze 70 % Čína, Indie, USA, Japonsko, Jižní Korea, Španělsko, Rusko, Brazílie, Turecko a Itálie (viz tab. č.11). Světový vývoj produkce cementu je zachycen na grafu č. 2.

Tab.č. 11 – Světová produkce cementu

Světová produkce cementu (mil. t)		
USA	99700	96400
Brazílie	39500	40000
Čína	1200000	1300000
Indie	155000	160000
Itálie	43200	44000
Japonsko	69900	70000
Korea	55000	55000
Rusko	54700	59000
Španělsko	54000	50000
Turecko	47500	48000
Ostatní země světa	731500	677600

Podle [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov)



Graf č. 3 – Vývoj světové produkce cementu ([www.usgs.gov](http://www.usgs.gov))

Podle chemického složení se cementy rozdělují do tří hlavních skupin: Podle chemického složení se cementy rozdělují do tří hlavních skupin

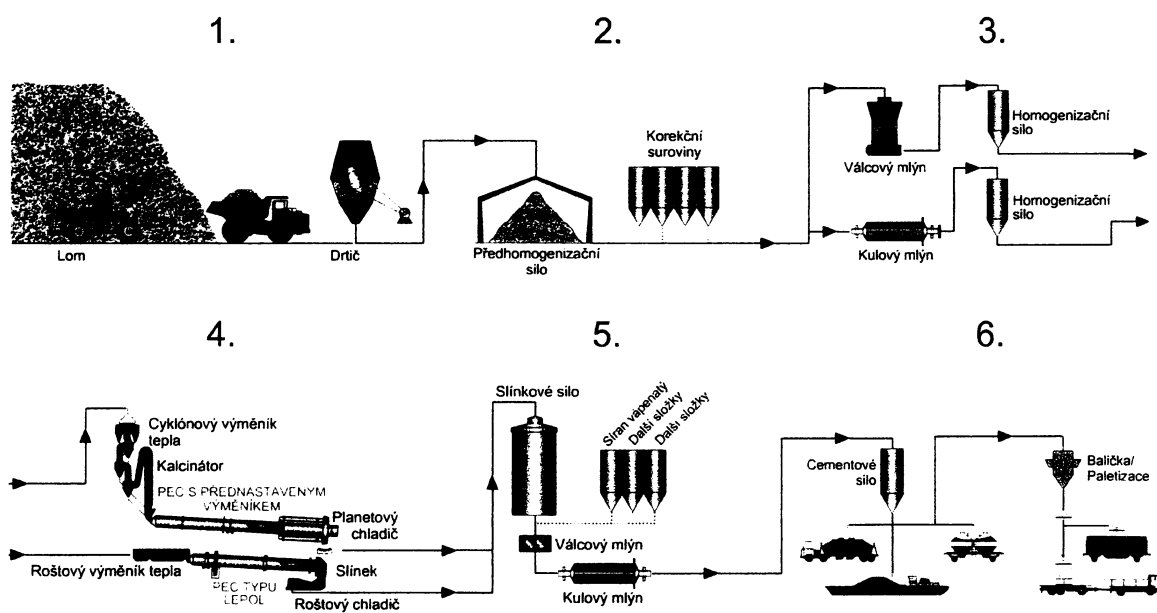
- a) křemičitanové (silikátové) cementy – převaha křemičitanů vápenatých (portlandský cement)
- b) hlinitanové (aluminátové) cementy – převaha hlinitanů vápenatých
- c) jiné (ostatní) cementy – železitanové, barnaté apod.

První stádium výroby cementu je drcení, mletí a homogenizace surovin vhodného složení, následuje výpal připravené surovinové směsi na mez slinutí. Poté vzniká meziprodukt (slínek), který se po ochlazení a odležení rozemele s přísadami a příměsmi na jemnou moučku o měrném povrchu  $225 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  – tj. na výsledný produkt (cement). (Svoboda, 2004)

Veškerá technologie spočívá ve výrobě slínku, jehož výroba závisí na kvalitě suroviny a teplotě výpalu. Obecné schéma technologie výroby cementu lze podle jednotlivých operací rozdělit na tři fáze, které jsou uvedeny v kapitole 3.4. Náзорné schéma výroby cementu je na obr. č. 5.

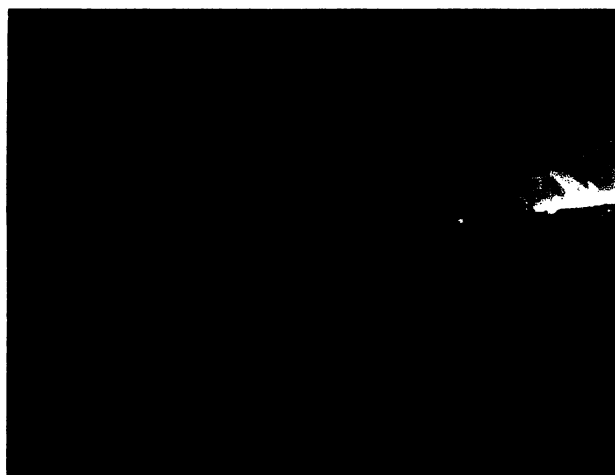
Suroviny, ze kterých se cement vyrábí, se těží povrchním způsobem pomocí clonových odstřelů. Následně je hornina dopravena do drtírny pásovými dopravníky nebo jinou technikou. Cílem je vytvoření ideální směsi pro výrobu surovinové moučky (ideální surovinou je slínovec) drcením. Drcení je většinou dvoustupňové (podle charakteru suroviny může být i jednostupňové). V prvním stupni se používají čelistové nebo kuželové drtiče, v druhém stupni drtiče kuželové kladivové nebo odrazové. V soustavě těchto drtičů jsou umístěny třídiče pro nadsítné frakce. Poté následuje homogenizace suroviny. Prvním stupněm homogenizace je předhomogenizační skládka (viz obr. č. 6), kde je podrcená surovina ukládána a dávkována do surovinového mlýna. Systém je plně automatizován. Následuje mletí podrcené a primárně homogenizované surovinové směsi na zrna o velikosti řádově  $X0 \mu\text{m}$ , která vytváří vhodnou moučku pro výpal v peci. Jemnost mletí má rozhodující vliv na průběh procesu slinování. Mletí je prováděno v jednostupňových mlýnicích s mechanickým oběhem a uzavřeným mlecím okruhem a současným sušením meliva. Nejčastějším

typem mlýnic jsou kulové mlýny. Namletá surovina se dále skladuje v homogenizačních silech. Nejdůležitější fází výroby cementu je výpal slínku. Probíhá v cementářských pecích, které lze rozdělit na rotační, šachtové (viz kap. 3.4.) a ostatní pece. Během výpalu prochází slínek celou délkou pece a postupuje různými teplotními pásmy: sušícím (do 200 °C), předehřívacím (200 – 800 °C), kalcinačním (dekarbonizačním, 800 – 1200 °C), exotermickým (1300 °C), slinovacím (1400 – 1450 °C s poklesem na 1300 °C) a na závěr chladícím (1100 – 1000 °C) ([www.cementtour.cementamericas.com](http://www.cementtour.cementamericas.com))



Obr. č. 4 – Schéma výroby cementu, [www.geologie.vsb.cz](http://www.geologie.vsb.cz)

Během vývoje rotačních pecí se podařilo značně zvýšit jejich tepelnou účinnost zásluhou vhodně konstruovaných předehřívacích zařízení. V současnosti nepoužívanějšími jsou Lepolův rošt a kalcinátory, které zvyšují výkon a efektivitu vypalování slínku. Jako zdroj energie pro pece se dnes používají alternativní paliva, která postupně nahrazují primární fosilní paliva. Jde především o drcené pneumatiky, upravené spalitelné složky komunálního odpadu, použité oleje, masokostní moučka apod. Podíl alternativních paliv činí v současnosti 50 – 55 % veškerých paliv používaných pro výpal slínku. Vyroběný slínek je ochlazován v chladičích a uskladňován v síle kde se odležuje a dokončuje se jeho chlazení. Nakonec se portlandský slínek drtí a mele a přidávají se různé přísady, jako sádrovec nebo jiné příměsí. Jemnost mletí slínku je zásadní výrobní operací ve výrobě cementu. Minimální jemnost mletí portlandského cementu je  $225 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . (Škvára, 1995)



obr. č. 6 – Předhomogenizační skládka, foto: Vavro, 2004, [www.geologie.vsb.cz](http://www.geologie.vsb.cz)

### 3.4. Základní druhy cementu

Základní druhy cementů pro obecné použití a jejich složení v hm. % je uvedeno v tabulce č. 13.

Tab. č. 13 - Zákl. druhy cementu dle ČSN EN 197-1

Druh cementu	Označení	Složení v hm. %	Vysokopečetní křemčité		Pacolan		Porcelan		Pepel		Pápek		Kamenná a křem. lepenka	Jiné	Kvalifikační skupina
			Struska	Uhlí	Přírodní	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité	Průmyslové křemčité			
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Převzato z ČSN EN 197-1

## 4. NOVÉ MOŽNOSTI PRŮMYSLOVÉHO VYUŽITÍ VÁPENCE

V této kapitole budou popsány jiné možnosti využívání vápenců. Bude kladen důraz především na využití vápence a jeho produktů v problematice ochrany životního prostředí. Tato kapitola se i přes to bude s předcházející prolínat, protože stavebnictví je i nadále hlavní odvětví průmyslu, kde se zavádí mnoho inovací, zlepšujících jak mechanické, tak i chemické vlastnosti anorganických pojiv, mezi které vápno a cement patří.

### 4.1. Sklářství

Tento způsob využití není nový, ale i tak patří mezi zajímavé možnosti, jak lze vápenec využít. Sklo je anorganický amorfni materiál vyrobený tavením vhodných surovin a jejich následným řízeným ochlazením vzniklé skloviny bez krystalizace. Sklo pak vzniká zvýšením viskozity způsobeným ochlazením. Nejrozšířenějším sklem je sklo soustavy  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ . CaO se při tomto procesu využívá jako stabilizátor: tzn. zvyšuje viskozitu a životnost skla. Sklovina tohoto složení se používá na výrobu plochého, obalového a užitkového skla. Dále se používá při výrobě tzv. křišťálového skla ( $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ), což je velmi kvalitní druh čirého bezbarvého skla s vysokým leskem a s vysokou světelnou propustností. Používá se hlavně na umělecké, dekorační a užitkové účely. Další možnost použití je výroba nízkoalkalických skel typu  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . To jsou skla s obsahem  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  menším než 1% a využívají se ve farmaceutickém a chemickém průmyslu. (Vondruška, 2002)

V průmyslu se používají dále plochá skla (nejrozšířenější), tažená skla (matová, ledová, zrcadlová, bezpečnostní a tvrzená skla), válcovaná skla a izolační skla. Tyto druhy skel se vyrábí tzv. float procesem. Dále existují tvarovaná skla (luxfery, skleněné tašky), pěnová skla a skelná vlákna. Skelná vlákna mají tepelně a zvukově izolační vlastnosti a mohou mít uplatnění i jako rozptýlená výztuž v betonech. Tato výztuž omezuje výskyt trhlin při smršťování betonu a zlepšuje pevnostní vlastnosti ztvrdlého betonu.

U všech těchto druhů skel se CaO používá jako hlavní vedlejší složka v jejich výrobě. CaO je při tomto procesu přidáván do surovinové směsi nejčastěji ve formě jemně mletého  $\text{CaCO}_3$ . pro všechny druhy skel, obsahující  $\text{CaCO}_3$  se požaduje extrémně nízký obsah železa, konzistentní chemické vlastnosti a nízkou vlhkost. ([www.omya.com](http://www.omya.com))

### 4.2. Keramika

Uhličitán vápenatý je hlavním zdrojem oxidu vápenatého, který je nezbytnou surovinou pro výrobu keramiky.  $\text{CaCO}_3$  přidáván do keramické směsi pro získání vysokého stupně dilatace nezbytné pro správný poměr mezi množstvím keramiky a glazury. Přidávání křídý umožňuje rozvoj minerálů gelignitu a anortitu, které zajišťují mechanickou odolnost materiálu. Kromě toho vytváří křída pórovitost prostřednictvím své vlastní dekarbonatizace.

Využití keramiky je dosti široké – přes cihlářské výrobky, výrobu užitkového a okrasného zboží až po výrobu tepelně izolačních materiálů nebo materiálů pro elektrotechniku.  $\text{CaCO}_3$ . CaO působí jako

hlavní zprostředkovatel tání ven sklářských pecích, přispívá ke zlepšení mechanické a chemické odolnosti skla a snižuje srážlivost při vypalování. ([www.omya.com](http://www.omya.com))

### 4.3. Vápence jako nástroj k ochraně životního prostředí

#### 4.3.1. Odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou

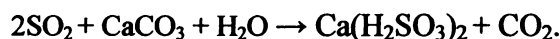
Vápenec a vápno jsou nejúčinnějšími sorbenty pro odsiřování spalin elektráren, tepláren a spaloven. Pro odsiřování elektráren se používá mokrá vápencová metoda. Tato metoda patří k nejpoužívanějším jak v Evropě, tak i USA i Japonsku, je vhodná i pro největší jednotky a pokud jde o spotřebu sorbentu je nejšetnější, protože spotřebuje pouze 5 %ní přebytek teoretického množství. V důsledku toho se v minulých letech zvýšila těžba vápenců pro účely odsiřování spalin (viz tab. č. 14). Reakčním činidlem, na které se oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>) zachycuje, je vodní suspenze jemně mletého vápence. Při vysokém využití reakčního činidla vápence je účinnost zachycení SO<sub>2</sub> dosahuje 96-ti %. Produktem této reakce je energosádrovec, který je dále využitelný zejména ve stavební výrobě, kde plně nahrazuje přírodní sádrovec. Je rovněž využíván jako přísada při výrobě cementu a sádry. (Lahovský, 1997)

**Tab. č. 14 – Vápno a vápence pro odsíření**

Surovina [tis. t]	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Kusové vápence pro mokrou vápencovou vypírku	130	400	610	885	1 080	1 050
Mleté vápence pro mokrou vápencovou vypírku a fluidní odsíření	10	115	325	625	885	1 025
Vápence pro odsiřování - celkem	140	515	935	1 510	1 965	2 075

*Rovnaníková, 2006*

Hlavním principem odsiřování je vypírání plynného oxidu siřičitého, který je obsažen ve spalinách, vodní vápencovou suspenzí (CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O) za vzniku hydrogensířičitanu vápenatého Ca(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Tento proces se vyjadřuje chemickou rovnicí



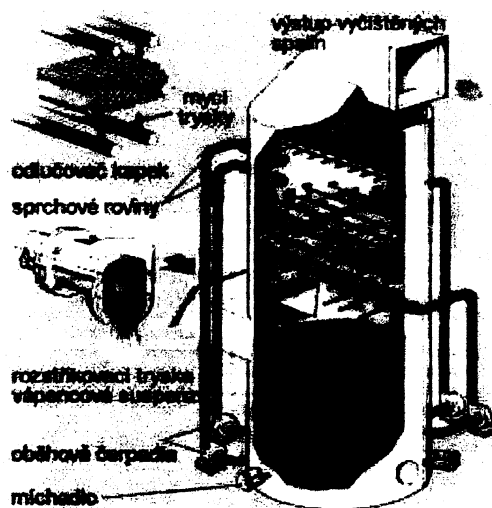
Hydrogen siřičitan vápenatý poměrně dobře oxiduje již v odsiřovacím reaktoru. Touto reakcí se získává energosádrovec.

Protože jde o krystalizaci z roztoku, je čistota energosádrovce velmi vysoká. Aby tento proces mohl fungovat, je potřeba udržovat kyselé prostředí, kde se pH pohybuje v rozmezí 3,5 – 5,0. Toto prostředí způsobuje silné napadání ocelových částic odsiřovacího zařízení a jejich znehodnocování.



#### 4.3.1.1. Technologický proces odsiřování

Celý proces je názorně ukázán na obr. č. 8. Základní částí odsiřovacího zařízení je absorbér (viz obr. č. 7), kam směřují spaliny odcházející z kotle. Zde jsou zbaveny téměř všech tuhých látek. Absorbér je nádoba kruhového průřezu o průměru 15 m a výšky 43 m, pokud se jedná o blok o výkonu 200 MW. V horní části jsou vestavěny 3 až 4 sprchové roviny, spodní část tvoří jímka absorpční suspenze. Střední část se nazývá absorpční zónou. Sprchová rovina je vodorovná potrubní síť, která je opatřena množstvím speciálních trysek, kterými se po celé ploše absorbérů rozprašuje absorpční činidlo – vápencová suspenze. Principem konstrukce trysek je rozprašování co nejmenších částic vápencové suspenze, aby reakce s  $\text{SO}_2$  byla co nejsnadnější. Spaliny vstupující do absorbérů stoupají do jeho horní části a jsou zkrápěny vápencovou suspenzí. Tímto způsobem přicházejí do styku se stoupajícími spalinami a absorbují oxid siřičitý obsažený ve spalinách.



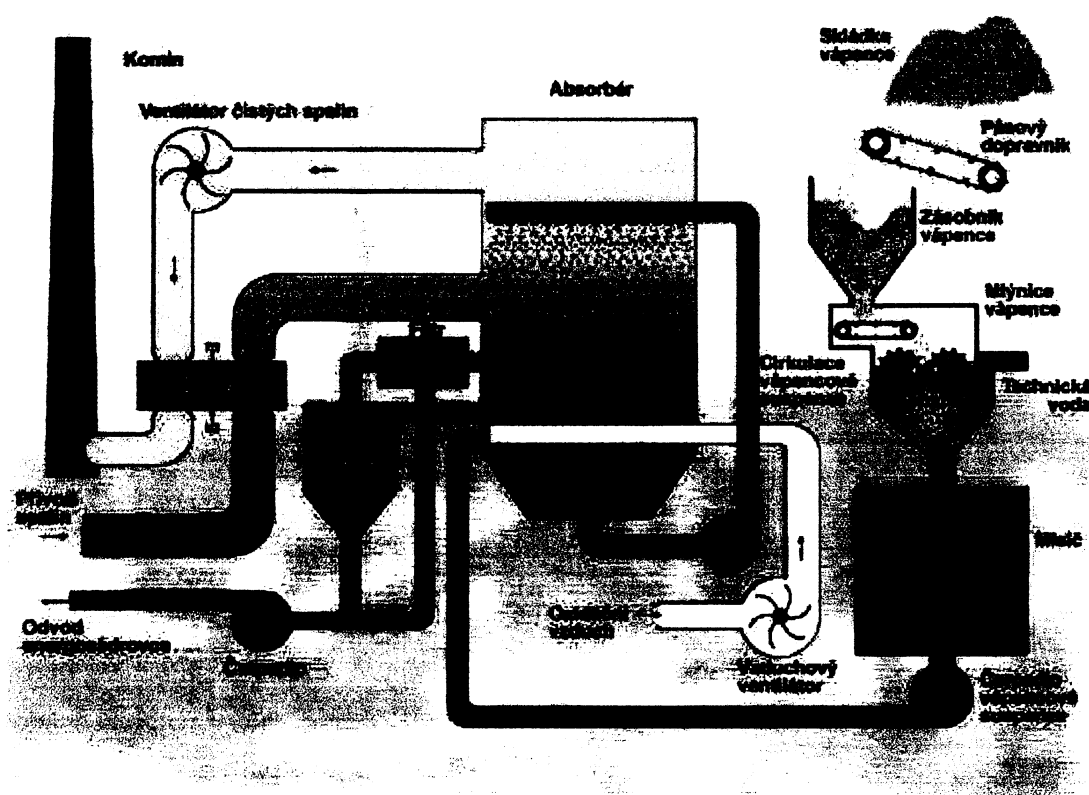
Obr. č. 7 – Absorbér, [www.simopt.cz](http://www.simopt.cz)

Ve spodní části absorbérů se zachycuje suspenze siřičitanu vápenatého, která vzniká reakcí  $\text{SO}_2$  s vápencovou suspenzí. Do této suspenze, zachycené v jímce, je vháněn oxidační vzduch. Tím pádem dochází k oxidaci siřičitanu na síran vápenatý (sádrovec) a následně ke krystalizaci sádrovce. Aby krystalizace sádrovce proběhla, musí mít jímka absorbérů patřičný objem - doba zdržení suspenze v jímce musí být dostatečně dlouhá. (Gemrich et al., 2001)

Spaliny, vstupující do absorbérů, mající teplotu až  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jsou v něm zároveň ochlazeny rozprašováním vápencovou suspenzí a vystupují z něj s teplotou okolo  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tyto spaliny jsou v závislosti na podmínkách zavedeny do chladících věží nebo do komínů a vypuštěny do atmosféry. Po průchodu absorbérů jsou spaliny nasyceny vodní párou, vzniklou při odpaření vody obsažené ve vápenaté suspenzi. Obsahují množství kapiček vápencové a sádrovcové suspenze unášené spalinami proudícími absorbérů. V horní části absorbérů jsou

umístěny odlučovače kapek, které zachycují kapky suspenze, aby se zabránilo jejich úniku do atmosféry.

Vyčištěné spaliny jsou odváděny do chladicí věže. Jsou využívány chladicí věže s přirozeným tahem, vyrobené ze železobetonu. Jejich základna se nachází několik metrů nad povrchem na příslušné konstrukci. Prostorem, který se nachází mezi povrchem a základnou, proudí vzduch do chladicí věže. Ten spolu s teplou vodou vytváří tah věže. Na vrcholu chladicí věže je vzduch spolu s vodní parou, vzniklou ochlazením vody rozstříkované ve spodní části věže, vypuštěn do ovzduší. Tento postup umožňuje vypouštění vyčištěných spalin do ovzduší bez ohřevu (Bustard et al., 2004).



Obr. 8 – Schéma procesu odsiřování spalin z elektráren mokrou vápencovou cestou, [www.sipmopt.cz](http://www.sipmopt.cz)

#### 4.3.1.2. Příprava vápencové suspenze

K její přípravě se používá čistého vápence o obsahu  $\text{CaCO}_3$  mezi 90 – 95 %. Do samotných elektráren se vápenc dodává v podobě vápencového šterku (22 – 120 mm), nebo jemně mletý vápenc. Pro přípravu je požadována jemnost mletí maximálně 0,09 mm pro 90 % všech částic.

K této jemnosti se dospěje drcením vápence v kladivových mlýnech, kde je zdrobňen na zrna o velikosti 3 mm, a dále v kulových mlýnech, kde se ve vodní suspenzi semílá na

požadovanou jemnost. Ne všechna zrna jsou rozemleta na požadovanou velikost. Nadsítná frakce je vrácena po vytrídění zpět k domletí. Výsledkem procesu je jemně namletý vápenec, kde je 90 % částic menších než 0,09 mm. Vápenec je dále naředěn vodou na koncentraci 25 % vápence v suspenzi a přečerpán do provozních nádrží, kde je přímo dávkován do absorbéru (Hasset et al., 1999).

#### **4.3.1.3. Zpracování energosádrovce**

Jak bylo řečeno výše, produktem odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou je energosádrovec. Tohoto pojmu se používá pouze pro sádrovec vzniklý v odsiřovacím zařízení z důvodu odlišení od přírodního sádrovce. Energosádrovec je mnohem čistší než sádrovec přírodní. Energosádrovec, spolu se směsí mletého vápence a siřičitanu vápenatého, se nachází v jímce odsiřovacího zařízení v podobě suspenze. Pro jeho další využití se z této směsi odděluje prostřednictvím hydrocyklonů, které z absorbéru odčerpávají suspenzi obsahující přibližně 10% vykrystalizovaného energosádrovce. Dále je potřeba snížit obsah vody v energosádrovci, což probíhá v odvodňovacím zařízení, využívajícím vakua, kde je její obsah 5 – 10 %. Jeden energetický blok spálí v průměru 250 t.h<sup>-1</sup> uhlí. Při obsahu 1 % síry v uhlí se na odsiření kouřových plynů spotřebuje 8,8 t vápence a vyprodukuje 14,6 t energosádrovce. (Ledererová et al., 2004)

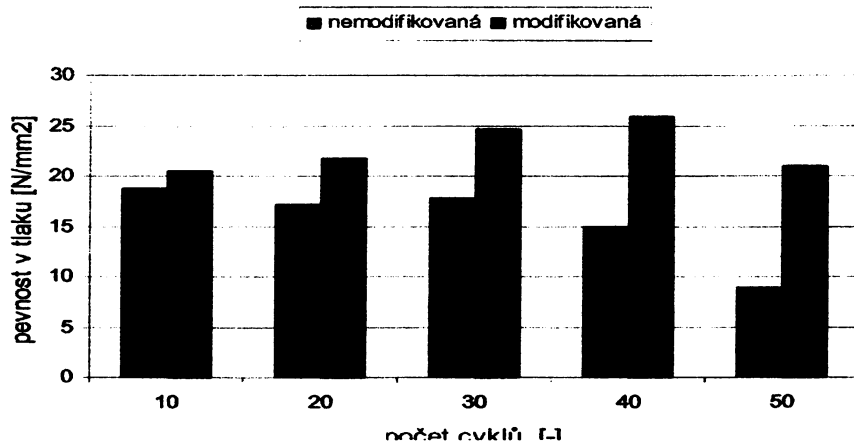
Energosádrovec se využívá zčásti pro výrobu sádry, sádrokartonových desek a jako regulátor tuhnutí cementu.

#### **4.3.1.4. Nové metody výroby sádry z energosádrovce**

Novou metodou, která se v nynější době zkoumá, je možnost využití sádry vyrobené z energosádrovce v exteriérech. V minulosti převládal názor, že sádrová pojiva nejsou pro tento prostor vhodná. Vyráběna může být z energosádrovce, který se nespotřeboval při výrobě sádrokartonových desek nebo z energosádrovce, který se využívá na stabilizaci popílků, čímž dochází k jeho znehodnocení pro další využití.

Aby mohla být sádra používána do exteriérů, je třeba ji modifikovat pomocí plastifikátorů, čímž se vytvoří její vnitřní hydrofobizace a sníží se její vodní součinitel.

Sádra, která je modifikována hydrofobizátorem a plastifikátorem vykazuje po opětovném zkušebním zmrazování a rozmrazování dobrou pevnost v tahu i v tlaku (viz graf č. 3). Součinitel mrazuvzdornosti je u tohoto druhu sádry vyšší než u nemodifikované, i přes vysoký obsah pórů v zatvrdlé sádře (Rovnaníková et al., 2004).



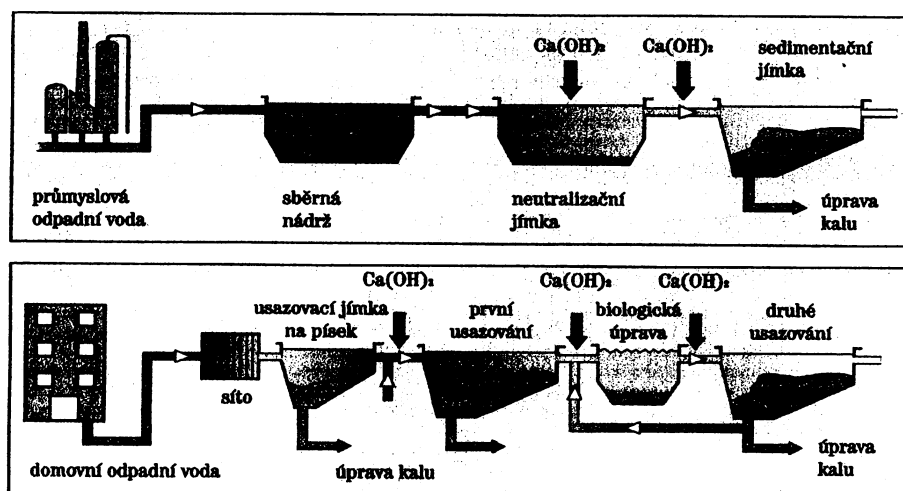
Graf č. 3 – Pevnost v tlaku nemodifikované a modifikované sádry, Rovnaníková, 2004

#### 4.3.2. Polosuchá odsiřovací metoda

Tato metoda je využívána méně. Funguje na bázi absorbérů, resp. odpařovacích sušáren. Sorbentem je v tomto případě vápenné mléko. Metoda je vhodná pro velké i střední zdroje. Investičně je méně náročná. Produktem je směs siřčitanu, síranu a uhličitanu vápenatého, hydroxidu a chloridu vápenatého, s jistým podílem popílku. Pro dosažení požadovaného stupně odsíření je přebytek vápna vysoký. K odsiřování spalin fluidních topenišť lze použít i nízkoprocentní vápence či vápenné slíny s obsahem  $\text{CaCO}_3$  okolo 60 %, hruběji mletých s optimálním zrnem 0,1 – 1 mm. (Lahovský, 1997)

#### 4.3.3. Čištění odpadních vod a úprava kalů

Působení vápna při srážení spočívá v neutralizaci negativních nábojů koloidních částic, obsažených ve vodě. Též způsobuje flokulaci suspendovaných nečistot, která usnadňuje dekantaci. Vápno působí jako flokulační činidlo, přičemž mohou být přidány kovové soli a případně i polyelektrolity. Produktem úpravy odpadních vod jsou odpadní kaly. (Kotek et al., 2006). Příklady technologií čištění odpadních vod jsou znázorněny na obr. č. 9.



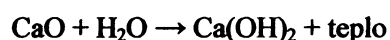
Obr. č. 9 – Úprava průmyslové a domovní odpadní vody, Gemrich et al., 1998

Procesy čištění odpadních vod odstraňují a koncentrují znečišťující látky suspendované ve formě pevných látek, známých jako odpadní kaly. Kal je vedlejším produktem složeným z organické hmoty a z anorganické části, se škodlivými elementy, jakými jsou těžké kovy. Městské kaly obsahují materiál, který může samovolně fermentovat, protože obsahují patogenní bakterie a jsou tedy hrozbou pro zdraví.

Vápenný hydrát je pro čištění vod nenahraditelný. Má funkci neutralizačního činidla, přidává se do odpadní vody. V čistírnách odpadních vod se používá hydroxid vápenatý ve formě vápenného mléka při flokulaci a srážení organických koloidů, fosfátů a těžkých kovů a pro potlačení nežádoucích pachů. Pokud je nutno kal skladovat, musí být stabilizován přídavkem vápna na pH nejméně 11.

Široké využití má rovněž při stabilizaci kalů z čistíren odpadních vod. Jedním z nejlevnějších způsobů úpravy kalů je vápenná stabilizace, k níž lze využít pálené vápno i vápenné mléko.

Úprava kalů má dvě fáze, fázi před filtrací a po filtraci. Ve fázi před filtrací způsobuje vápenný hydrát koagulaci koloidních látek. Zvětšují se tak částice sraženiny a rovněž obsah sušiny. Proces usnadňuje filtraci kalu a zvyšuje výkon odvodňovacího zařízení. Přidáním vápenného hydrátu rovněž způsobuje hygienizaci hmoty, tím, že eliminuje infekční zárodky zvýšením pH až na hodnotu 11. Zamezí se tím rovněž fermentaci a současně se sníží zápach. Při fázi po filtraci se po stabilizaci kalu vápnem zvyšuje obsah sušiny. Napomáhá tomu sloučení vody s molekulou CaO podle reakce:



S kalem vysušeným touto cestou se následně snadněji manipuluje při dopravě a skládkování. Přídavek vápna rovněž umožňuje zachytit kovové ionty v nerozpustné formě a odstraňuje patogenní zárodky. Takto upravený kal je možné použít například pro zemědělské účely. (Gemrich et al., 2001)

Pro některé účely lze použít i vápno nižší kvality, např. odpadní vápenné suspenze z výroby acetylenu hydratací karbidu vápenatého. Kaly z čistíren odpadních vod jsou vhodným materiálem pro rekultivaci půd. Vápnem stabilizovaný čistírenský kal pozitivně ovlivňuje fyzikální, chemické i biologické vlastnosti půdy s vysokými výnosy na nich pěstovaných rostlin.

#### **4.3.3.1. Odpadní kal pro výrobu cementu**

Mletý vápenec se do kalů přidává z důvodu snížení obsahu těžkých kovů, zvláště rtuti. Kal je nejdříve tepelně upraven (při teplotě 200 – 290 °C) a poté je do něj přidáván velmi jemně mletý vápenec, kde se průměr velikosti frakcí pohybuje mezi 0,063 – 0,75 mm. Tímto způsobem se snižuje počáteční vlhkost kalu, upravují se jeho reologické vlastnosti, zvyšuje se obsah CaO u suroviny pro výrobu cementu a zvyšuje se kinetika odstraňování rtuti. Takováto úprava kalu za přídavku mletého vápence působením tepla byla jako vynález přihlášena v roce 2000.

Tímto způsobem je kal vysušen a dále se využívá jako vstupní surovina při výrobě cementu. Usušený kal se používá v primárním hořáku cementářské pece, kde je nutno přidat 40% uhlí. Tímto způsobem lze spalovat až 10 % kalu vztaheno na slínek. Pro sušení, kde se počítá s využitím kalu

v cementárnách, činí přídavek mletého vápence 20 – 30%. To umožní úpravu vlhkosti kalů, kdy se obsah sušiny 25 – 30 % mění na 50 %. Dochází ke zlepšení fyzikálně-chemických vlastností, sníží se adheze kalové pasty. To umožňuje lepší transport sušárnou a dále vytvoření fraktur při mechanickém namáhání kalového těsta. Vznik fraktur způsobuje v konečném důsledku odvod kapalných a plyných fází obsahujících rtuť. Toto řešení umožňuje ekonomické a ekologické zneškodnění čistírenských kalů se současným snížením obsahu rtuti až na úroveň pod  $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  a následným možným využitím materiálu i energie obsažených v kalu. (Gemrich et al., 2001)

Obecně platí, že 1 t sušených kalů nahradí 0,3 t uhlí nebo 0,2 t těžkého topného oleje. Oxidové složení čistírenských kalů po spálení je vhodné pro složení cementářské suroviny a nahradí 0,3 t původních komponent. Tato nová technologie je maloodpadová, sníží se celkové emise oxidu uhličitého (míněno v součtu z výroby cementu a zvláštního spalování kalů. Z biosféry se odstraní řada škodlivin, neboť při vysokých teplotách dochází v peci k rozkladu mnoha toxických organických sloučenin (Gemrich et al., 2001).

#### 4.3.4. Úprava pitné a průmyslové vody

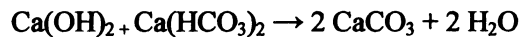
Vápno, vápenec a případně měkce pálený dolomit se jako nezbytné přísady při čiření vody koagulací, úpravě podzemních vod srážením Fe a Mn, srážením těžkých kovů a toxických prvků, stabilizaci (zvyšování tvrdosti) pitné vody, tj. odstraňování agresivního oxidu uhličitého, změkčování vody, sterilizaci vody vysokým pH, nebo desilikaci vody. Polovypálený dolomit  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$  se používá jako náplň do filtrů pro úpravu vody.

Kvalita přírodních vod má trvalý klesající trend v důsledku mnoha faktorů, mezi něž patří denitrifikace, zvýšení oxidu uhličitého v půdě a zvýšení dusíku a oxidů síry ve srážkové vodě. V zájmu zvýšení kvality přírodní vody, až na kvalitu vody pitné, se využívá vápenců. Jednotlivé třídy a druhy uhličitánu vápenatého používané při úpravě přírodní vody na pitnou jsou definovány v evropské normě EN 1018, nebo normami jednotlivých států. ([www.omya.com](http://www.omya.com))

Dalším problémem životního prostředí jsou kyselé deště. Jsou způsobeny emisemi oxidů síry a dusíku z průmyslové činnosti a způsobují okyselení povrchových i podzemních vod až na hodnotu pH 4,5. Vápenec se v tomto případě využívá ke zvyšování pH těchto vod.  $\text{CaCO}_3$  se rovněž využívá ke snižování stupně eutrofizace vod, která má za následek růst řas a úbytek fauny v dané lokalitě. Aplikace  $\text{CaCO}_3$  má za následek snížení přebytku živin (fosforečnany, dusičnany) ve vodě, což způsobuje pročištění vody a její vyšší průzračnost. Dezinfekce vápnem rovněž ničí parazity, vyváže toxické kovy do sedimentu, pozitivně ovlivňuje rozvoj bakteriální mikroflóry, což má za následek rychlejší rozklad kontaminantů organického původu. Tento způsob zvyšování kvality vody se využívá především u otevřených stojatých vod, kdy se  $\text{CaCO}_3$  dává na vodní hladinu. Doporučený roční přídavek směsi vápence je 500 kg na hektar.

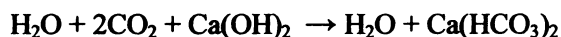
Vápno se při procesu úpravy vod používá při dekarbonizaci a remineralizaci. Tzn., že může být použito při úpravě vod určených pro rozvod pitné vody, nebo pro rozličné průmyslové výroby.

Přídavek vápenného hydrátu vysráží ve vodě rozpuštěný hydrogenuhličitán ve formě nerozpustného uhličitánu podle reakce: (Mach et al., 1996)

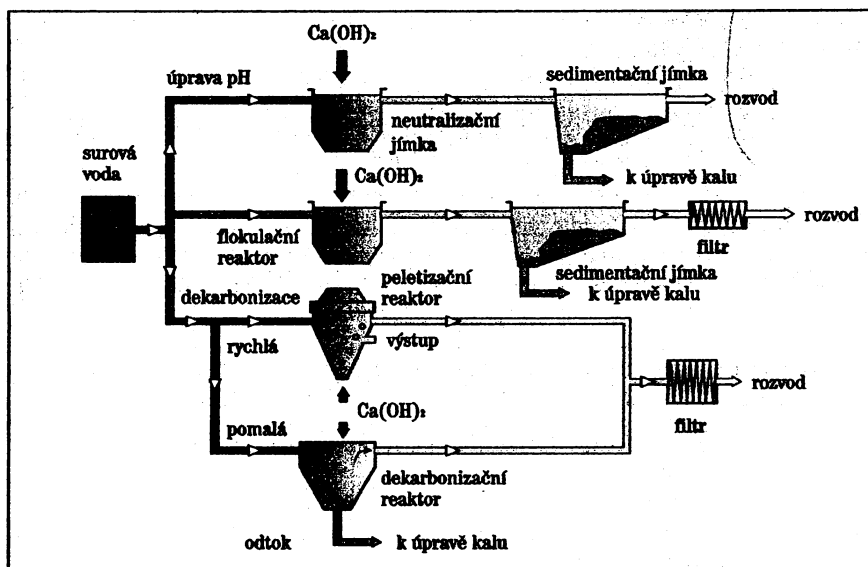


Úprava vody snižuje její tvrdost a snižuje se tak tvorba usazenin.

Při remineralizaci se vápno aplikuje pro neutralizaci agresivity rozpuštěné kyseliny uhličitě a mění ji na hydrogenuhličitán vápenatý. Úprava umožňuje vytvoření rovnováhy mezi vápenatou a uhličitánovou směsí ve vodě dle reakce:



Dále se vápno, vápenný hydrát či vápenné mléko využívá při čiření vody, při odželezování a odmanganování vody, při srážení těžkých kovů, při stabilizaci pitné vody, při tzv. ztvrdování vápennou vodou a při změkčování, sterilizaci a desilikaci vody. (Gemrich et al., 1997). Názorné schéma úpravy pitné a průmyslové vody je znázorněno na obr. č. 10.



obr. č. 10 - Úprava pitné a průmyslové vody, Gemrich et al., 1998

#### 4.3.5. Sorbenty

Vápenkových sorbentů se využívá především při zachycování rtuti ze spalin. Celý proces je založen na fyzikální nebo chemické adsorpci látky na povrch sorbentu. V praxi se uplatňuje kombinovaný mechanismus fyzikální a chemické adsorpce. Ta je závislá na teplotě, koncentraci a formě výskytu rtuti, typu sorbentu, specifickém povrchu a velikosti vnitřních pórů sorbentu (Alptekin et al., 2003). Sorpce je nízkoteplotní proces, při kterém se uplatňuje zejména velikost vnitřního povrchu, jeho náboj a objem adsorpčních pórů. Rtuť je vázaná na povrch sorbentu slabými van der Waalsovými silami. Čím větší je specifický povrch sorbentu, tím je větší množství adsorbované rtuti.

Sorbenty na bázi vápníku jsou široce používanými sorbenty. Uplatňují se zejména ve spalovnách komunálního odpadu. Jsou účinné při zachycování  $\text{HgCl}_2$  ze spalin při minimálních koncentracích  $\text{SO}_2$  a při nižších teplotách, protože převažujícím mechanismem zachycení  $\text{HgCl}_2$  je fyzikální sorpce.

(Granite et al, 2000). Naopak účinnost zachycení  $Hg_0$  je pro většinu sorbentů na bázi vápníku velmi malá – 0 – 10 rel. %. S rostoucím obsahem kyselých složek v kouřových plynech a teplotou, však dochází ke zvýšení zachycování  $Hg_0$  (až na 40 rel. %). (Ghorishi and Gullet, 1998)

Mezi nejpoužívanější sorbenty na bázi vápníku patří  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ , Advacatova směs (úletový popílek) nebo modifikovaná Advacatova směs (úletový popílek +  $Ca(OH)_2$  + povrchově aktivní látka). Dle orientační studie Ghorishe a Gulleta při spalování komunálního odpadu, vykázaly  $Ca(OH)_2$  a modifikovaná Advacatova směs prakticky identické adsorpční kapacity při zachycování  $HgCl_2$ .

Absorpční kapacita těchto sorbentů je přibližně stejná jako kapacita úletového popílku CRFA (Clinch River Fly Ash), ale o více jak jeden řád nižší než adsorpční kapacita komerčního aktivního uhlí FGD. Adsorpční kapacity Advacatovy a modifikované Advacatovy směsi jsou při zachycování  $Hg_0$  jen 2-3 krát menší než adsorpční kapacita aktivního uhlí. Sorbenty jsou sice hojně využívány, ale ne tolik jako sorbenty na bázi aktivního uhlí a sorbenty na bázi úletového popílku, které jsou, jak bylo uvedeno výše, efektivnější a ekonomičtější. Proto se využívají hlavně při zachycování rtuti z kouřových plynů po spalování uhlí. Naopak pro účely zadržování rtuti ze spalin z komunálního odpadu se nejlépe osvědčily sorbenty na bázi vápníku. (Ghorishi and Gullet, 1998)

#### 4.3.6. Jiné využití vápenců pro ochranu životního prostředí

V problematice životního prostředí se s vápencem a jeho produkty setkáváme v lesním hospodářství, kde se používá převážně hořečnatý vápenec k udržení zdravého vývoje lesa a k jeho revitalizaci. Mleté a jemně drcené karbonáty se používají k úpravě kyselosti minerální půdy a kompostů a jsou zdrojem vápníku a hořčíku. V imisních a horských oblastech vede poprašování vápencem a dolomitem k neutralizaci kyselosti ekosystémů a ke zlepšení růstu lesních porostů. Dochází ke zlepšení úrovně výživy lesních porostů hořčíkem, a tím k odstranění karenčních jevů a ke zlepšení fotosyntézy. (Gemrich et al., 1998)

V rostlinné výrobě je pravidelné vápnění základním prostředkem k udržování stabilní půdní úrodnosti a správnou cestou k vysokým výnosům, na půdách s nízkým obsahem hořčíku je třeba k vápnění používat dolomit, nebo dolomitický vápenec. Vápnění je potřeba pro ustanovení ideální hodnoty pH pro danou půdu.

#### 4.4. Cukrovarnictví

V cukrovarnictví se využívají podle ČSN 72 1217 vápence III. třídy, tzn. s obsahem  $CaCO_3 + MgCO_3$  nejméně 96 %. (viz tab. č. 3) Používá se především při výrobě řepného cukru, kde se používá k tzv. čeření (saturaci) řepné šťávy pomocí hydroxidu vápenatého a oxidu uhličitého. Tímto procesem se vysráží uhličitán vápenatý, který sebou strhne i ostatní nečistoty a následnou filtrací se oddělí jako saturační kal od lehké šťávy a po částečném odvodnění (na 50 %  $H_2O$ ) se ukládá na skládku. Dalšími procesy vzniká samotný cukr. (Gebler, 1990)

Právě saturační kal je zdrojem dalších možností využití. Převážně se používá jako hnojivo nebo přídavek do krmných směsí. Rovněž může být použit k zachycování spalin z fluidních kotlů.

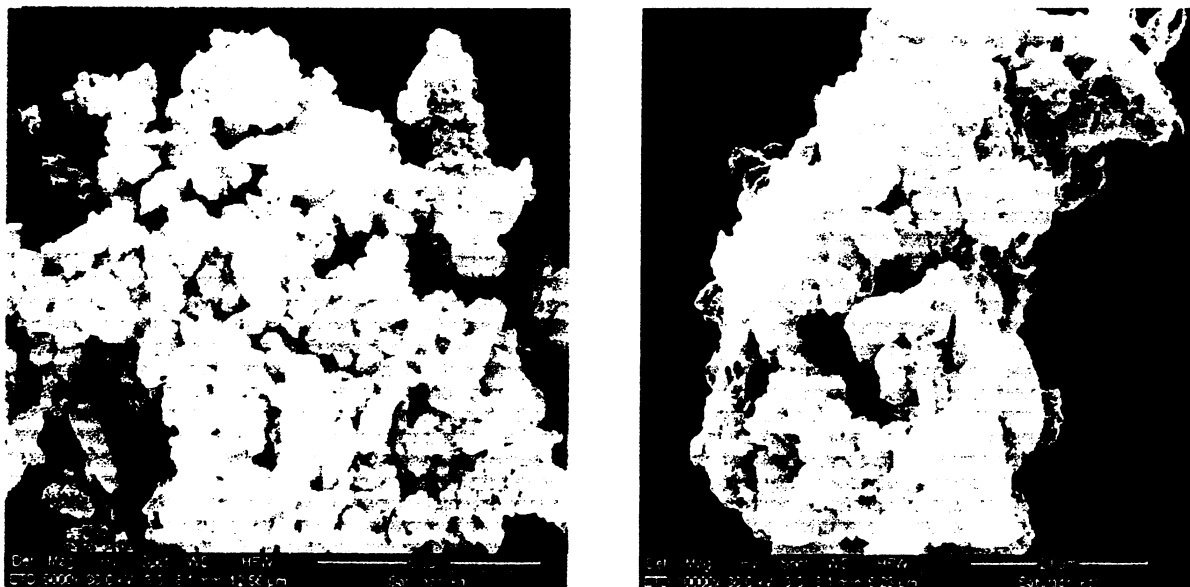


#### 4.4.1. Využití saturačních kalů

Nejnovější možností využití je využití saturačních kalů z cukrovarnického průmyslu pro výrobu polymerních kompozitů. Při jejich výrobě může saturační kal nahradit běžně používaná karbonátová plniva na bázi mletého vápence, mleté křídly nebo sráženého uhličitanu vápenatého, které jsou využívány pro modifikaci užitečných vlastností polymerního materiálu. Plniva jsou obvykle povrchově upravována pro zvýšení adheze mezi matricí a plnivem a rovněž pro docílení lepší dispergace částic plniva v polymerní matrici. Oba tyto faktory vedou ke zlepšení mechanických vlastností výsledného kompozitu. Aplikace anorganických plniv bez povrchové úpravy v polymerních kompozitech totiž nevede k vyhovujícím užitečným vlastnostem materiálu. Povrchově neupravená plniva se tedy při výrobě polymerních kompozitů využívají jen zřídka.

Vzhledem ke skutečnosti, že saturační kal je v podstatě srážený uhličitan vápenatý (viz obr. č. 11), je jeho aplikace jako plniva pro polymerní kompozity vcelku nadějná. (Kotek, 2006). Z výzkumné činnosti (Dr. Ing. Jiřího Kotka a kolektivu) bylo zjištěno, že se saturačním kalem je možné dosáhnout kvalitativně stejných vlastností výsledného kompozitu s polyethylenovou matricí, jako při využití mikromletého vápence povrchově upraveného kyselinou stearovou (byly porovnávány neupravený saturační kal, který byl pouze vysušen a jako etalon k hodnocení přínosu aplikace saturačního kalu byl zvolen mikromletý vápenec o střední velikosti částic  $1,3 \mu\text{m}$ ). Jedinou nevýhodou saturačního kalu, v porovnání s mikromletým vápencem, bylo shledáno tmavé zbarvení výsledného kompozitu. V případě kompozitů s matricí na bázi recyklátů PE však toto zbarvení ztrácí význam (Kotek 2006).

Průmyslové využití saturačních kalů jako plniva pro výrobu plastů je reálné především v oblasti recyklace odpadních plastů, kde jsou aplikace komerčně zavedených karbonátových plniv limitovány ekonomickými aspekty a estetické požadavky na výsledný materiál (na barvu) jsou přiměřeně nižší. (Gebler J et al. 1990).



Obr. č. 11 – Typické částice saturačního kalu (vlevo) a jejich aglomerát (vpravo), Kotek et al, 2006

#### 4.5. Pigmenty

Pigment je materiál, který mění barvu odráženého světla, což je způsobeno selektivním pohlcováním určitých vlnových délek. Výsledná barva je dána spektrem odražených vlnových délek. Pigmenty se využívají zejména pro výrobu nátěrových barev, textilií, plastů, jídla aj.

Jedná se o pigmenty bílého zbarvení. Jsou využívány hlavně ve stavebnictví už po několik tisíc let. I přes malou kryvost, barvivost a nestálost v kyselém prostředí je díky dobré mísitelnosti se všemi pojivy a pigmenty a relativně nízké ceně využívána jako netoxické plnivo do barev.

Jako pigmenty se využívají i různé minerální a horninové modifikace uhličitanu vápenatého. I přes nízkou kryvost a nestálost v kyselém prostředí jsou tyto materiály stále na denním světle, netoxické a relativně levné. Můžou se použít i jako pigment při moderní výrobě papíru. (Informační zpravodaj, 1997)

#### 4.6. Výroba papíru

Uhličitan vápenatý se používá jako plnivo a pigment při výrobě papíru. Dodává lesk, neprůhlednost, hladkost a schopnost přijímat inkoust. Náklady na výrobu takového papíru jsou obecně levnější, než pokud se vyrábí z produktů vlákniny, která je například o mnoho náročnější na spotřebu vody. Další výhodou využívání minerálních plniv je šetření přírodních zdrojů biomasy, jako jsou stromy, lesy, či jednoleté rostliny.

Povlakování pigmentem zlepšuje kvalitu povrchu papíru a jeho lesk.

Kromě uvedených možností využití, se  $\text{CaCO}_3$  stále více uplatňuje při výrobě speciálních papírů jako plnivo a pigment. Tyto velmi kvalitní papíry vyžadují speciálně vyrážený  $\text{CaCO}_3$ , který se připravuje procesem kalcinace a vzniká  $\text{CaO}$ , který se dále hydratuje a znovu kalcinuje. Tato speciální plniva se aplikují při výrobě cigaretového papíru, speciálního novinového papíru, bankovek, cenných papírů, atd. Speciální pigment se používá při výrobě inkoustových papírů, vysoce lesklých obalů na kosmetiku, léky a cigarety, atd. ([www.omya.com](http://www.omya.com))

#### 4.7. Vápenec při výrobě plastů

Používá se při výrobě plastů jako minerální modifikátor, který zlepší kvalitu výsledného produktu. Plasty takto upravené vykazují zlepšené mechanické vlastnosti v celé řadě aplikací. S pomocí  $\text{CaCO}_3$  se vyrábí například mikroporézní tenké filmy, plastové lišty a vlákna, dále speciální flexibilní PVC, dále moderní plastová potrubí (tlaková potrubí z PVC, PVC pěnová jádra, PVC potrubí pro odpadní vody), která vykazují větší tuhost a mechanickou odolnost oproti klasickým kovovým, a nakonec pryže.

#### 4.8. Jiné možnosti využití vápence

Jelikož v chemickém složení vápence se nachází biogenní prvek vápník, souvisí hlavně s využitím vápence v potravinářském průmyslu jako přídavek do potravin. Dále se hojně využívá ve farmaceutickém průmyslu, v kosmetice a jako přídavek do krmiva pro zvířata. (viz obr. č.

<b>Životní prostředí</b>	<b>Stavebnictví</b>
<i>voda</i>	Vápenopískové cihly
Remineralizace a změkčování pitné vody	Tvárnice z pórobetonu
Příprava užitkové vody pro průmysl	Omítky a malty k přímému použití
Ošetření komunálních a průmyslových odpadních vod	Beton
Zpevňování komunálních a městských zbytkových kalů	Keramika, cihly, tašky
<b>Kouřové plyny</b>	Třísložkové malty
Odsíření kouřových plynů	<b>Hutnictví železa</b>
Odstraňování fluoru a chloridů z kouřových plynů	Hrudkování rud
Odstraňování těžkých kovů, dioxinů a furanů z kouřových plynů	Přeměna litiny v ocel (konvertory, elektrické pece)
<b>Odpady</b>	Žárovzdorná ochrana
Ošetřování komunálních a průmyslových odpadů	<b>Neželezné kovy</b>
<b>Chemie a přidružený průmysl</b>	Flotace rud (měď, cín)
Karbid vápníku	Chemická těžba (zlato, stříbro)
Propylenoxid	Solubilizace působením kyselin a neutralizací (uran, hliník)
Uhlíčan sodný	Tepelné zpracování
Glycerin	<b>Papír</b>
Sloučeniny vápníku	Regenerace louhu
Kyselina citronová, kyselina mléčná	Výroba precipitovaného uhlíčitanu vápenatého
Farmaceutický průmysl	Minerální výplně
Kosmetický průmysl	Změkčování procesní vody
Potravinářský průmysl (želatiny, sladidla, fosforečnan vápenatý,...)	<b>Žárovzdorné hmoty</b>
Plastické hmoty	Žárovzdorné cihly
Magnetické plechy s orientovanými krystaly	<b>Sklo</b>
<b>Inženýrské a veřejné práce</b>	Ploché a tvarované sklo
Zpevňování a stabilizace zemin	Textilní a izolační skelná vlákna
Speciální silniční pojiva a třísložkové směsi	<b>Zemědělství a lesnictví</b>
Obalované kamenivo	Dusíkatá a složená hnojiva
Speciální cementy	Úprava a udržování hodnoty pH v půdě
	Krmivářství

Obr. č. 12, Přehled možností využití vápence, převzato z materiálů firmy Lhoist

## 5. ZÁVĚR

Předkládaná práce se zabývala využitím vápenců jak v tradičních oborech, tak i novými možnostmi jejich využití v průmyslu v návaznosti na ochranu životního prostředí. S využíváním nových pokročilých technologií v průmyslu došlo i k výraznému rozšíření využití vápenců. Byly popsány různé možnosti, kde lze vápenec a jeho produkty aplikovat. Z předložených skutečností vyplývá, že největší část z těžby vápenců se využívá pro výrobu anorganických pojiv. Nově se aplikuje v technologii odsiřování spalin v tepelných elektrárnách, jako plnivo do plastů, speciálních papírů, ve farmaceutickém průmyslu nebo při výrobě speciálních skelných vláken. Přes tyto skutečnosti je zřejmé, že i v budoucnu převážná část těžby bude pokrývat potřeby především tradičních oblastí využití vápenců.

## Seznam použité literatury

- Alptekin, G., Monroe, J., Amalfitano, R., Copeland, R.: Sorbents for mercury removal from coal-derived synthesis gas. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2003.*
- Boynton R.S., Chemistry of lime and limestone, 1966
- Bustard, J., Durham, M., Starns, T., Lindsey, C., Martin, C., Shlager, R., Baldrey, K.: Full-scale evaluation of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology, 85,(6-7), 2004*
- ČSN 72 1217 – Stavební suroviny, materiály a výrobky
- ČSN 197 – 1 – Cement. Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití
- ČSN EN 459 – 1- Stavební vápno
- ČSN EN 1018 – Chemické výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Uhlíčitán vápenatý, 2007
- Dudek A., Ilavský I., Kaiser T., Odehnal L., Polák A., Mapa ložisek nerostných surovin, Ústřední ústav geologický, *Praha 1967*
- Gebler J., Efektivní zhodnocení odpadních produktů cukrovarnické výroby /studie/, Cukrovarnický průmysl, Praha 1997
- Ghorishi, S. B., Gullett, B. K.: Sorption of mercury species by activated carbons and calcium-based sorbents : effect of temperature, mercury concentration and acid gases. *Waste Management & Research, 16, (6), 1998*
- Ghorishi, S. B., Sedman, C. B.: Low concentration mercury sorption mechanisms and control by calcium-based sorbents : Application coal-fired processes. *Journal of the Air and Waste Management Association, 48, (12), 1998*
- Gemrich J., Lahovský J., Táborský T.: Ochrana životního prostředí a využití vápenců, MŽP ČR, *Praha 1998*
- Gemrich J., Schlattauer P., Táborský T.: Spalování čistírenských kalů v cementárně, Odpadové fórum, *Praha 2001*
- Gregerová M., Petrografie technických hmot, Skripta PFF Masarykovy univerzity v Brně, *Brno 1996*
- Hassett, D. J., Eylands, K. E.: Mercury capture on coal combustion fly ash. *Fuel, 78, (2), 1999*
- Informační zpravodaj: 3/1997, Výzkumný ústav maltovin v Praze, *Praha 1997*

Jirásek J., Sivek M., Ložiska nerostů, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, *Ostrava 2007*

Konta J., Kvantitativní systém reziduálních hornin, sedimentů a vulkanoklastických usazenin, Univerzita Karlova v Praze, *Praha 1973*

Kotek J., Kruliš Z., Šárka E., Využití saturačních kalů z cukrovarnického průmyslu pro výrobu polymerních kompozitů, /studie/, *Praha 2006*

Kužvart M., Ložiska nerudných surovin, Univerzita Karlova v Praze, *Praha 1983*

Lahovský J., Vápno a vápence pro odsiřování a čištění spalin, /studie/, *Praha 1997*

Ledererová J., Leber P., Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot, Časopis stavebnictví, Brno 2004

Mach M.H., Nott B., Maddalone R.F., Scott J.W., Whiddon N.T. Metal speciation: Survey of environmental methods of analysis. Water, air and soil pollution, 1996

Petránek J., Usazené horniny, Nakladatelství ČSAV, *Praha 1963*

Rovnaníková P., Bayer T., Meitnerová J., Modifikace vlastností energosádry, ARSM, *Brno 2004*

Silikátový zpravodaj, 1/1997, Výroba cementu a vápna a ochrana životního prostředí, Silikátová společnost ČR, *Praha 1997*

Sponar J., Minimalizace obsahu rtuti v čistírenských kalech pro účely jejich termického zneškodnění. Dílčí zpráva za rok 2000. *Brno 2001*

Starý J., Kavina P., Vaněček M., Sitenský I., Kotková J., Nekutová T., Surovinové zdroje České republiky - Nerostné suroviny (stav 2006), Česká geologická služba – Geofond, MŽP ČR, *Praha 2007*

Svoboda L., Stavební hmoty, Jaga, *Bratislava 2004*

Škvára F., Technologie anorganických pojiv, Část 1, 2, skripta Ústavu skla a keramiky VŠCHT, *Praha 1995*

Těhník V., Využívání vápenců z významných ložisek, /studie/, VUSTAH, *Brno 1997*

Těhník V., Nečas R., Kubátová D., Požadavky na kvalitu vápence z hlediska potřeb průmyslu, VUSTAH, *Brno 2007*

Vondruška V., Sklářství, Grada Publishing, *Praha 2002*

VÁVRA, J. Opatření ke snižování vybraných těžkých kovů ve stabilizovaných čistírenských kalech. Brno: Brněnské vodovody a kanalizace, *Brno 1995*

**Internetové odkazy:**

[www.usgs.gov](http://www.usgs.gov), 11.8. 2008

[www.geofond.cz](http://www.geofond.cz), 11.8. 2008

[www.lhoist.com](http://www.lhoist.com), 20.8. 2008

[www.omya.com](http://www.omya.com), 31.8. 2008

<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/pojiva>

[http://cementtour.cementamericas.com/raw\\_materials/index.htm](http://cementtour.cementamericas.com/raw_materials/index.htm), 1.9. 2008

**Další prameny:**

Firemní materiály firmy MAERZ

Firemní materiály Lhoist ČR

## PŘÍLOHY

### Celkový přehled možností využití vápence

#### a) vápence kusové a drtě

1a - pro hutní výrobu, sinterizaci, vysoké pece, výroba oceli, slévárny, ferroslitiny, aglomerace rud, výroba  $Al_2O_3$  Bayerovým procesem, tavidlo pro výrobu Cu, Pb, Au, Zn, Sb, dekorační účely (mramory)

1b - drtě, drtě pro teraco, umělý kámen a omítky, granulované vápencové drtě, vápencový štěrk a drtě pro stavební účely, vápence a štuky, drtě pro povrchovou úpravu panelů

1c - vápence pro výrobu cementu, výroba vzdušného vápna, výroba hydraulického vápna

1d - drtě k filtračním účelům, drtě k výrobě sody, drtě pro výrobu karbidu vápenatého, vápenec pro dusíkárny, vápence pro cukrovary, vápenec pro defluorizaci cihelen a keramických závodů, vápencové drtě pro neutralizaci kyselin

#### b) mleté vápence

2a - vápence pro chemické účely a výrobu chemikálií, vápence pro neutralizaci kyselin, vápence pro bělení, plnivo do insekticidů, plnivo pro zubní pasty, pro dusíkatá hnojiva, pro výrobu kalů a minerálních barev, pro gumárny a obuvnickou pryž, pro kosmetiku, plnivo biologických preparátů, pro výrobu práškových klihů, plnivo do PVC, plnivo do gramofonových desek, pro aglomeraci rud

2b - vápence pro zemědělské účely všeobecně: vápence pro hnojení, pro krmné účely,

2c - vápence pro sklárny všeobecně: vápence pro sklo optické, křišťálové, bezbarvé, bezbarvé tabulové, polobílé a lahvové, pro minerální vatu

2d - vápence pro keramiku všeobecně: vápence pro glazury, pro jemnou keramiku, pro sklenářský a asfaltový tmel, pro filéry pro silnice

2e – vápence pro čistící prášky a pro farmaceutický průmysl

2f – vápenec mletý pro stavebnictví, asfaltářská moučka, cementářská glazovací moučka, izolace

2g – vápence pro výrobu papíru a celulózy, plnivo do papíru a nátěrová hmota, vápence pro průmysl sulfitové celulózy a viskózní střiže

2h – vápence pro výrobu kabelů

2i – vápence pro potravinářský průmysl a cukrovarnictví

2j – vápence pro filtraci vody



2k – vápenec pro elektrotechnický průmysl

2l – vápenec pro hašení důlních požárů

2m – vápenec pro naftové vrty

2n – vápenec pro koželužství

2o – vápenec pro odsířování kouřových plynů

2p – vápenec pro výrobu portlandského cementu, pro výrobu bílého portlandského cementu, pro výrobu hlinitanového cementu

c) ostatní vápenec

na výrobu žvýkací gumy, bílého inkoustu, mletí rýže, výroba umělého hedvábí, výroba silikonu, výroba psací křídly



VÁPENEK  
CaCO<sub>3</sub>

PALENÉ VÁPNO  
CaO

HASENÉ VÁPNO  
Ca(OH)<sub>2</sub>

