

SBORNÍK RECENZOVANÝCH
PŘEDNÁŠEK KONFERENCE
POPÍLKY 2019
VE STAVEBNICTVÍ



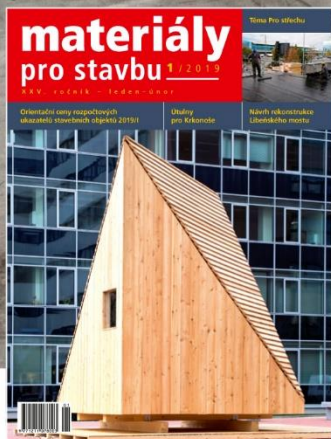
 **POPÍLKY**

ve stavebnictví

4. mezinárodní konference, 23. - 24. 5. 2019, Brno
ASOCIACE PRO VYUŽITÍ ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, FAKULTA STAVEBNÍ

OBSAH

STUDIUM STRUKTURY VYSOKOPEVNOSTNÍHO POLYMERCEMENTOVÉHO KOMPOZITU MODIFIKOVANÉHO DRUHOTNÝMI SUROVINAMI	
Petr Figala, Rostislav Drochytka, Pavel Dohnálek	5
VÝVOJ CHEMICKY ODOLNÉ STŘÍKANÉ SMĚSI	
Radek Hermann, Rostislav Drochytka, Pavel Dohnálek, Jiří Kolísko	13
EFEKTIVNÍ VYUŽITÍ POPÍLKU Z TEPELNÉ ELEKTRÁRNY DELIMARA DO POLYMERCEMENTOVÝCH SPRÁVKOVÝCH MALT	
Jakub Hodul, Lenka Mészárosová, Rostislav Drochytka, Ruben Paul Borg.....	23
STUDIUM ZMĚNY MIKROSTRUKTURY VÁPENO-SILIKÁTOVÉHO KOMPOZITU S VYUŽITÍM VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ	
Jana Húšťavová, Vít Černý, Rostislav Drochytka	34
KŘEMIČITÉ POPÍLKY PO DENITRIFIKACI S CEMENTÁRENSKÝMI ODPRAŠKY JAKO SOUČÁST HYDRAULICKÉHO SILNIČNÍHO POJIVA	
František Kresta.....	44
PÓROBETON Z POPÍLKU PO SELEKTIVNÍ NEKATALYTICKÉ REDUKCI	
Matěj Lédl, Lucie Galvánková, Rostislav Drochytka	55
SYNTÉZA FORSTERITOVÉ KERAMIKY S VYUŽITÍM POPÍLKU JAKO SUROVINY A JEHO VLIV NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI VYPÁLENÉHO KERAMICKÉHO STŘEPU	
Martin Nguyen, Radomír Sokolář.....	65
FLUIDNÍ ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY A PÁLENÁ STAVIVA	
Radomír Sokolář, Martin Nguyen.....	76
VÝVOJ PÍSKOVÉHO PÓROBETONU S MAXIMÁLNÍM VYUŽITÍM VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ	
Pavlaína Šebestová, Vít Černý, Rostislav Drochytka	83
VÝVOJ STATICKÉHO MODULU PRUŽNOSTI HVFAC	
Martin Ťažký, Rudolf Hela	92
VLASTNOSTI STAVEBNÍCH HMOT Z HLEDISKA ÚHLU VNITŘNÍHO TŘENÍ	
Jiří Zegzulka, Rostislav Drochytka, Jan Nečas, Rostislav Prokeš, Jiří Rozbroj, Vít Černý	102
POLYMERNÍ NÁTĚROVÁ HMOTA S VYUŽITÍM POPÍLKŮ A NEBEZPEČNÝCH ODPADŮ	
Tomáš Žlebek, Lenka Mészárosová, Jakub Hodul, Rostislav Drochytka	109



Odborný časopis určený projektantům, technikům stavebních firem, architektům, stavebním inženýrům a všem zájemcům o novinky v oblasti stavebnictví. Přináší informace především o stavebních materiálech a výrobcích a způsobech jejich použití. Upozorňuje na poruchy vzniklé chybnou volbou technologie či nesprávným postupem a navrhuje možnosti jejich nápravy.

Předplatné je možné objednat na tel.: 225 985 225, 777 333 370
nebo e-mailem: bm@send.cz

Inzerce: Jiří Ladman, jiri.ladman@bmone.cz, tel.: 602 372 312

BETONSERVER – centrum betonu a sanačních technologií

Nový BETONSERVER 2019 – jednoduchý, rychlý, responzivní

On-line služba - vyhledá nejbližší betonárny a firmy z oboru betonových konstrukcí a jejich sanací v libovolném místě České republiky.

Od roku 2000 najdete na doméně www.betonserver.cz

Server je provozován nejen jako nástroj pro zásobování staveb, ale i pro potřeby projektantů a přípravářů výroby. Fixace provozoven dle geografické polohy a výpočet vzdálenosti na konkrétní místo stavby výrazně pomáhá vyšším dodavatelům při hledání reálných možností svých budoucích subdodavatelů a pro optimalizaci výběru poptávaných firem. Zároveň přináší i obsahově velmi kvalitní katalog s komplexním výčtem výrobního sortimentu, prováděných prací a služeb a možnosti způsobu dopravy.

Požadavky ve stavebnictví jsou vždy vázány na konkrétní místo stavby či polohu provozovny. Takový způsob vyhledávání s výpočtem silničních tras nabízí pouze **Betonserver**.

Žádný vyhledávač či katalog nemůže nabídnout srovnatelné služby a kvalitu informací.

Na Betonserveru se prezentuje **90 – 95 %** aktivních firem z oboru. Aktualizace se provádějí průběžně a zdarma což zaručuje vždy nejaktuálnější data. S vlastními www prezentacemi jednotlivých firem je server přímo propojen. Není nutné znát stovky www adres či surfovat ve vyhledávačích.

Zaregistrujte Vaši firmu na:

www.betonserver.cz

**STUDIUM STRUKTURY VYSOKOPEVNOSTNÍHO
POLYMERCEMENTOVÉHO KOMPOZITU MODIFIKOVANÉHO
DRUHOTNÝMI SUROVINAMI**

**STUDY OF THE STRUCTURE OF HIGH-STRENGTH POLYMER-CEMENT
COMPOSITE MODIFIED BY SECONDARY RAW MATERIALS**

Petr Figala¹, Rostislav Drochytka¹, Pavel Dohnálek²

¹ VUT v Brně, Fakulta stavební, ² BETOSAN s.r.o.

Anotace:

Práce se zabývá možnostmi substituce pojiva vyvíjeného polymercementového kompozitu vybranými druhotnými surovinami. Cílem je zvýšení fyzikálně-mechanických vlastností materiálu využitím mletého vysokoteplotního popílku a uhelné škváry. Hlavním zjištěním je, že je možné nahradit pojivo i v míře 40 % při pozitivním dopadu na pevnost v tlaku a strukturu cementového kamene.

Annotation:

The paper studies the possibilities of substitution of binder of the developed polymer-cement composite by selected secondary raw materials. The objective is to improve the physical-mechanical properties by using ground high-temperature fly ash and coal slag. It was found, it is possible to replace the binder even at a rate of 40% with a positive impact on compressive strength and cement stone structure.

Klíčová slova:

Druhotná surovina, vysokoteplotní popílek, uhelná škvára, polymercementový kompozit, struktura.

Keywords:

Secondary raw material, fly ash, coal slag, polymercement composite, structure.

1. Úvod

Hmoty na bázi cementového a polymercementového pojiva jsou v současné době nejpoužívanějšími stavebními materiály na trhu. Tento trend má spojitost s širokým spektrem uplatnění v rozdílných expozičních podmínkách a zároveň poměrně nízkými pořizovacími náklady ve srovnání s jinými stavebními materiály. Při výrobě cementu však vzniká velké množství tzv. skleníkových plynů, a proto je kladen stále větší důraz na nalezení alternativních materiálů, schopných cement alespoň částečně nahradit. Pod pojmem vysokopevnostní beton se chápe kompozit splňující pevnostní třídu v tlaku C55/67 v případě obyčejných a těžkých betonů, u lehkých betonů musejí splňovat alespoň pevnostní třídu LC50/55. Jde o betony s nízkým množstvím záměsové vody ($w=0,20-0,35$), vyznačující se vysokou pevností v tlaku, zvýšenou hutností a s tím spojenou zvýšenou odolností v chemicky agresivních prostředích. [1, 2]

Vysokoteplotní elektrárenský popílek je nespalitelný zbytek vznikající v tepelných elektrárnách při spalování práškového uhlí za teplot 1200–1700 °C a představují přibližně 80 % z celkového obsahu nespalitelných zbytků. Nejčastějším a nejúčinnějším způsobem odstranění popílku ze spalin je pomocí elektrostatických odlučovačů. Popílky z vysokoteplotního spalování představují v dnešní době až 70 % veškerých vedlejších energetických produktů. Složením se podobají přírodním pucolánům, které v kombinaci s cementem napomáhají tvorbě CSH gelů. Na rozdíl od cementu mají popílky obvykle výrazně nižší podíl CaO. Charakteristiky popílku jako granulometrie, chemické i mineralogické složení popílku jsou však proměnlivé a jsou závislé na mnoha faktorech: druh, původ a způsob zpracování paliva, technologie spalování nebo způsob odlučování. Požadavky na popílky do betonu předepisuje norma ČSN EN 450–1, mj. stanovuje minimální obsah amorfního SiO₂ (42 %). Měrná hmotnost popílků dosahuje rozmezí 2100–2600 kg·m⁻³. Vzhledem k pucolánovému charakteru mají popílky vliv především na dlouhodobé fyzikálně-mechanické vlastnosti, které výrazně zlepšují a napomáhají uzavřít strukturu cementové matrice. Díky tomuto jevu se také v čase zlepšuje například chemická odolnost. [3, 4, 5]

Uhelná škvára je jednou z tradičních druhotných surovin používaných ve stavebnictví. Jedná se o anorganický odpad vznikající na rošttech nebo v pecích spalování uhlí, hořlavých břidlic a jiných tuhých paliv. Škvára se používá ve stavebních materiálech vzhledem k pucolánovému charakteru, ale její vyšší míra využití je omezena velkou nehomogenitou a častým výskytem více znečišťujících látek. Použití škváry jako plniva v betonu je ovlivněno několika faktory. Na kvalitu škváry má vliv rychlost mechanického znečišťování organického nebo anorganického původu, kvalita a typ výchozího paliva, metoda spalování, množství hořlavých zbytků paliva, či podíl volného CaO a MgO, sloučenin síry a rozpustných solí. [6, 7] Vlastnosti škváry rovněž ovlivňuje doba a způsob jejího uložení na dočasných skládkách. Před použitím škváry se doporučuje skladovat ji po dobu minimálně šesti měsíců na volných hromadách, kde dochází k vyluhování rozpustných solí, což by jinak způsobilo tvorbu výkvětů v betonu. Dále dochází k oxidaci a loužení sloučenin síry. Norma ČSN EN 450 poskytuje řadu dalších kritérií pro škváru jako přísadu do betonu. Existuje například požadavek na vysoký obsah SiO₂. Kromě amorfní fáze obsahuje škvára také mullit, anorit a melilit a vápenaté hliněné horniny, jako je magnetit nebo sádra. [8] Konečně je použitelnost škváry omezena

maximálním obsahem hořlavých látek (10 %), chemickým charakterem výluhu škváry (pH v rozmezí 4–8) nebo specifickou aktivitou ($<150 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). [6]

2. Materiálové složení

2.1. Charakteristika druhotných surovin

Uhelná škvára pocházející z energetického provozu (dále jako škvára nebo US) byla dodávána ve frakci 0–8 mm. Druhou využitou alternativní surovinou byl vysokoteplotní popílek, pocházející ze spalování hnědého uhlí v tepelné elektrárně. Škvára tak byla pro výzkumné účely předupravena na frakci 0–4 mm pomocí čelistního drtiče. V dalším kroku byly sekundární suroviny upraveny na předem určené specifické povrchy: varianta A = $300 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\pm 50 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) a B = $500 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\pm 50 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$). Pro mletí byl použit laboratorní kulový mlýn. Pro minimalizaci proměnných byla rychlost otáčení mlýna a doba vyprazdňování ve všech případech shodné. U všech vzorků druhotných surovin byla stanovena (Tabulka 1) měrná hmotnost pomocí heliového pyknometru a specifický měrný povrch propustnou metodou pomocí Blainova zařízení, metodou laserové difrakce byla stanovena granulometrie upravených druhotných surovin (Tabulka 2).

Tabulka 1.: Fyzikální charakteristiky předpřipravených druhotných surovin.

Druhotné suroviny	Označení	Měrná hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Varianta	Měrný povrch [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$]
Vysokoteplotní popílek	VP	2100	A	348
			B	530
Uhelná škvára	US	2560	A	298
			B	530

Tabulka 2.: Zrnitost předpřipravených druhotných surovin.

Druhotné suroviny	Varianta	Podíl zrn [%]		
		$x < 0,01 \text{ mm}$	$0,01 < x < 0,063 \text{ mm}$	$x > 0,063 \text{ mm}$
Vysokoteplotní popílek	A	16,47	55,64	27,99
	B	39,35	58,18	2,47
Uhelná škvára	A	10,78	46,39	42,83
	B	34,63	62,93	2,44

Jako referenční hmoty (Dále také REF) byla pro výzkum vybrána vysokopevnostní podlahová stěrka od renomovaného výrobce stavebních materiálů. (Tabulka 3) Referenční hmota byla dodána jako suchá pytlovaná homogenní směs. Pro potřeby výzkumu dodal výrobce směs jako dvousložkovou. První složku, dle informací dodaných výrobcem, představovalo pojivo, konkrétně portlandský cement CEM I 42,5 R. Druhou složkou byly speciální hmoty, které svým charakterem modifikují řadu vlastností, tedy plniva, sypké přísady, příměsi a vlákna. V rámci výzkumu byla stanovena metodika homogenizace suchých směsí a metodika výroby a skladování zkušebních těles. Normová zkušební tělesa o rozměrech $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}$ byla vybrána jako ideální zkušební tělesa pro potřeby výzkumu.

Tabulka 3.: Přibližné složení referenční hmoty.

Materiál	Podíl ve směsi [%]
Portlandský cement CEM I 42,5 R	37–46
Křemenný písek 4–8 mm	14–20
Křemenný písek 0–4 mm	24–38
Přísada pucolánového typu	3,5–4,4
Mletý vápenec	3–5
Směs přísad	1,15–1,95

Další zkušební receptury byly založeny na modifikovaném složení referenční hmoty. Pojivo bylo částečně nahrazeno škvárou (receptura označená US) a vysokoteplotním popílkem (označení VP) v míře 20 a 40 % z celkové dávky portlandského cementu CEM I 42,5 R. Celkově bylo navrženo a vyrobeno osm receptur obsahujících dvě různé příměsi, které byly upraveny na dvě jemnosti mletí. Modifikované směsi o hmotnosti 20 kg byly míseny pomocí šnekového vertikálního homogenizátoru a pro zajištění dokonalého promísení suchých složek byla doba homogenizace stanovena na 30 minut.

V dalším kroku byl pro každou recepturu stanoven optimální součinitel vody, a to pomocí zkoušky konzistence na střešacím stole (ČSN EN 1015–3). Vodní součinitel byl zvolen tak, aby konzistence čerstvé malty byla vždy ekvivalentní k referenční hmotě. Následně byla vyrobena normová zkušební tělesa o rozměrech 160 × 40 × 40 mm. Ta byla skladována v laboratorním prostředí pod PE fólií a pravidelně ošetřována vodou.

3. Vyhodnocení experimentálního testování

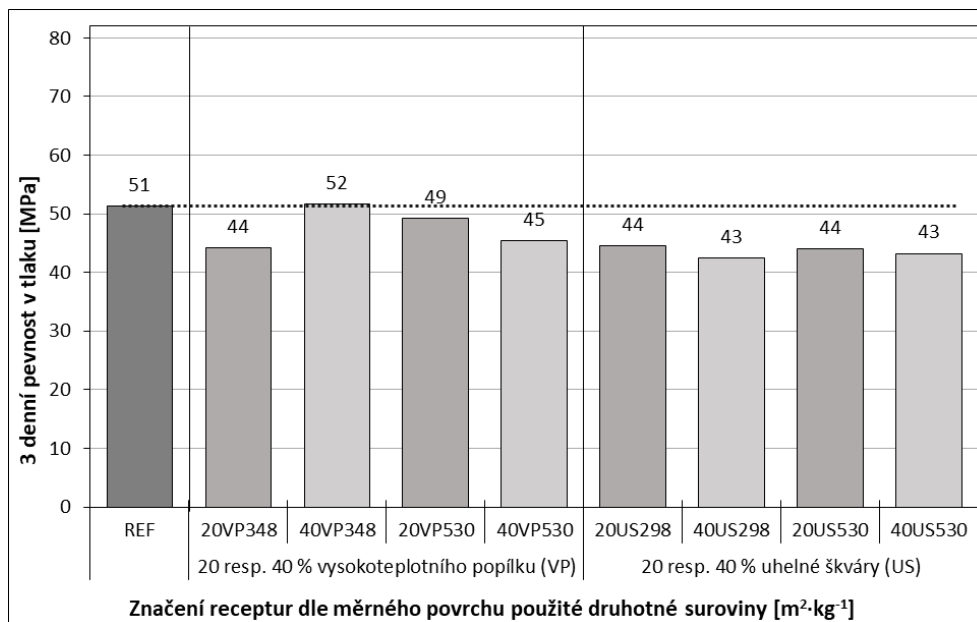
V Prvním kroku experimentálního výzkumu byl pro jednotlivé receptury zvolen optimální vodní součinitel. Množství záměsové vody se lišilo v závislosti na spotřebě vody vybranými přísadami ve srovnání se substituovaným cementem. Při návrhu vodního součinitele pro zkoumané receptury bylo zjištěno, že u receptur s přidávkem škváry byla snížena spotřeba záměsové vody při zachování referenční konzistence. Spotřeba vody popílkem byla srovnatelná jako spotřeba vody cementem, vodní součinitel se tak u těchto receptur výrazně nezměnil. Čerstvé hmoty s příměsí popílku však vykazovaly tixotropní charakter. Hlavní vliv na spotřebu záměsové vody měla různá absorpce vody cementem a alternativními surovinami. V případě škváry měl vliv i vyšší podíl skelné fáze.

Počátek hydratace referenční hmoty byl doprovázen výrazným vývinem hydratačního tepla, což mohlo mít negativní vliv na výsledné vlastnosti kompozitu. Vzhledem ke skokovému nárůstu teploty v době nabývání prvotních pevností mohlo docházet k vzniku mikrotrhlin, které mají negativní vliv na fyzikálně–mechanické vlastnosti a trvanlivost výsledného stavebního díla.

3.1. Fyzikálně–mechanické charakteristiky

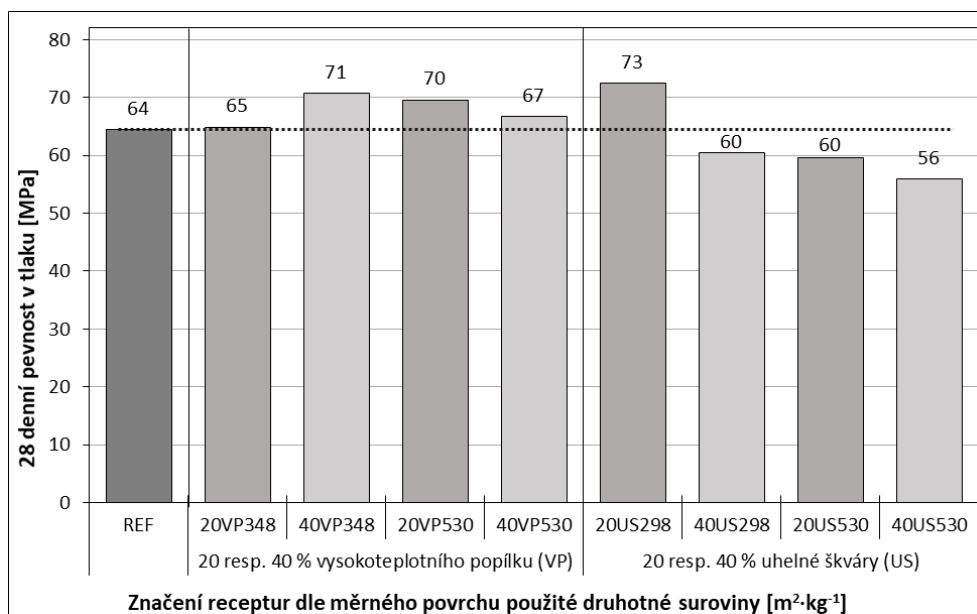
Pevnost v tlaku je nejvýznamnější materiálovou charakteristikou cementových kompozitů. Výroba zkušebních těles a jejich zkoušení bylo v souladu s normou ČSN EN 13892–2. Byl

sledován vliv míry substituce cementu jednotlivými druhotnými surovinami na krátkodobou pevnost v tlaku po třídenním zrání (Obrázek 1) a na dlouhodobou pevnost v tlaku po 28 (Obrázek 2) a 90 (Obrázek 3) dnech zrání.



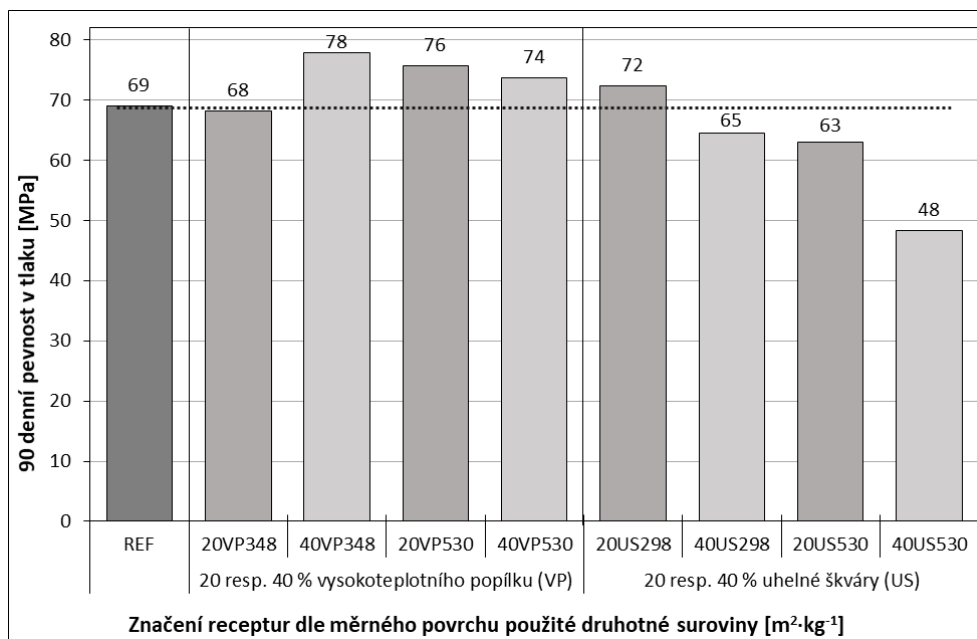
Obrázek 1.: Pevnosti v tlaku zkušebních těles po 3 dnech zrání.

Stanovením raných pevností v tlaku bylo prokázáno, že je možné nahradit větší množství cementu v kompozitu při dosažení podobných nebo dokonce vyšších pevností v tlaku. Nejlepších výsledků (Obrázek 1) bylo dosaženo u receptury v 20% mírou substituce pojiva vysokoteplotním popílkem.



Obrázek 2.: Pevnosti v tlaku zkušebních těles po 28 dnech zrání.

Po 28 dnech zrání bylo možné prokázat (Obrázek 2) závislost mezi nižším specifickým povrchem druhotných surovin ($300 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) a vyšší pevností v tlaku. Nejvyšších pevností po 28 dnech zrání bylo dosaženo u receptury 40VP348 (111 % referenční pevnosti) a 20US298 (114 % referenční pevnosti).

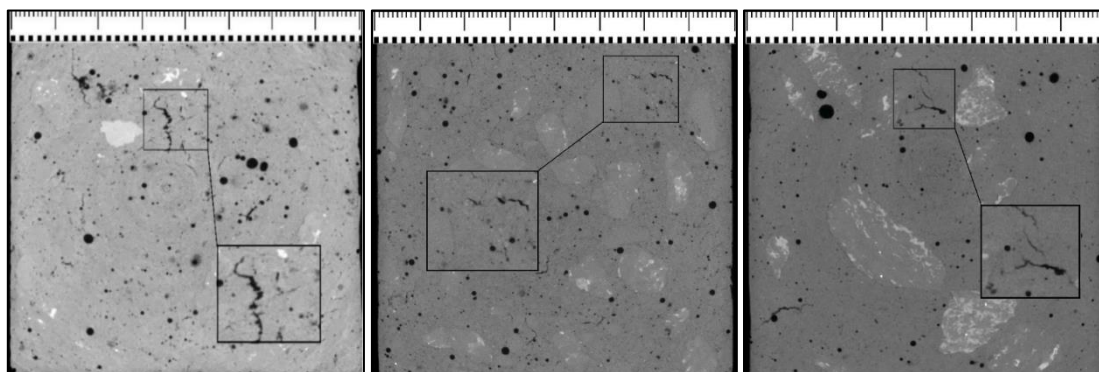


Obrázek 3.: Pevnosti v tlaku zkušebních těles po 90 dnech zrání.

Dlouhodobé pevnosti v tlaku byly stanoveny i po 90 dnech zrání a u receptur s příměsí mletého vysokoteplotního popílku byl potvrzen typický pucolánový trend růstu pevností. Nejvyšších pevností bylo dosaženo u receptury s 40% mírou substituce pojiva 40VP348 (113 % referenční pevnosti).

3.2. Mikrostruktura

Vnitřní mikrostruktura zkušebních těles byla studována pomocí počítačové tomografie. Jedná se o metodu založenou na prozařování vzorku z nejrůznějších úhlů v jedné rovině, čímž vznikne zpravidla několik set projekcí. Ty jsou následně zrekonstruovány a výstupem je plošný řez zkoumaným objektem. Na základě vyhodnocení pevností stanovených u jednotlivých zkušebních receptur, byly vybrány tři reprezentativní receptury pro studium vnitřní struktury cementového kamene.



Obrázek 4–6.: Tomografické snímky struktury zkušebních těles (z leva): REF; 40VP348; 40US298.

Na snímku struktury referenčního kompozitu REF (Obrázek 4) je patrný velký počet smršťovacích trhlin. Snímkováním struktury cementového kamene referenčního tělesa byl tedy prokázán prvotní předpoklad, a to, že vzhledem k vývinu vysokých počátečních teplot v rané fázi zrání dochází k narušení integrity cementového kamene. Studium mikrostruktury zkušebních těles receptury 40VP348 (Obrázek 5) byl prokázán určitý přínos příměsi vysokoteplotního popílku. Množství trhlin a kavern bylo redukováno. Větší vliv na vývin smršťovacích trhlin byl prokázán u vzorků receptury 40VP298.

4. Závěr

Substituce pojiva jemně mletou škvárou má pozitivní vliv na zpracovatelnost, respektive na spotřebu záměsové vody u všech modifikovaných hmot bez ohledu na míru substituce nebo jemnost mletí. U receptur s vysokoteplotním popílkem byla prokázána obdobná spotřeba záměsové vody tímto aditivem jako substituovaným cementem. Zároveň se však u těchto receptur projevil tixotropní charakter čerstvých hmot, což negativně ovlivňovalo zpracovatelnost a hutnění.

Referenční kompozit dosahuje vysokých pevností hlavně díky vysokému obsahu rychle tuhajícího portlandského cementu. To vede k dosažení vysokých pevností v tlaku již po několika dnech, což je u některých specifických stavebních materiálů žádaná vlastnost. Zároveň však tato hmota vyžaduje vzhledem k rychlému nárůstu pevností velice důkladné ošetřování, jelikož je náchylnější na vznik smršťovacích trhlin ve struktuře cementového kamene. Použitím pucolánově aktivních druhotných surovin jako částečné náhrady pojiva byl prokázán jejich pozitivní vliv na určité zklidnění počátečních hydratačních procesů.

Při studiu krátkodobých pevností byla prokázána závislost mezi nižším specifickým povrchem použitých druhotných surovin a vyšší pevností v tlaku. Vliv substituce cementu druhotnými surovinami na pevnost v tlaku vzrostl s dobou zrání a byl výraznější u receptur s vysokoteplotním popílkem vzhledem k vyšší pucolánové aktivitě směsi. Bylo dosaženo vyšších pevností v tlaku až o 12 % ve srovnání s referenční recepturou.

Vzhledem k časové a ekonomické náročnosti mletí betonových příměsí byl zvolen optimální specifický povrch jako $300 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Dále bylo prokázáno, že s nižším měrným povrchem druhotných surovin roste pevnost v tlaku. Nižší měrný povrch druhotných surovin má za

následek jejich menší reaktivitu, což přispívá ke zpomalení hydratačních procesů a menšímu rozvoji hydratačních trhlin.

Studiem mikrostruktury kompozitu s částečnou mírou substituce cementu druhotnými surovinami byl prokázán pozitivní vliv všech alternativních surovin. Mikrostruktura kompozitu byla velmi pozitivně ovlivněna použitím uhelné škváry o specifickém povrchu $298 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Avšak s přihlédnutím na pevnostní charakteristiky byla jako optimální vybrána receptura 40VP348, tedy receptura s vyšší mírou substituce pojiva vysokoteplotním popílkem upraveným mletím na měrný povrch $348 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován s finanční podporou ze státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci projektu č. FV20149 "Ucelený systém pro sanaci chemicky atakovaných a namáhaných stavebních konstrukcí".

Literatura

- [1] AĪTCIN, P-C., Vysokohodnotný beton, ČKAIT, Betonové stavitelství, Praha, 2005.
- [2] HELA, R., Technologie betonu: Modul M01, Brno, 2007.
- [3] ČSN EN 450-1. Popílek do betonu – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody. 2013.
- [4] SVOBODA, L.; kol., Stavební hmoty. 3. vyd. elektronické Praha: Luboš Svoboda, 2013. 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2
- [5] BOEL, V., Microstructure of Self-compacting Concrete in Relation with Gas Permeability and Durability Aspects. Doctoral thesis (in Dutch) Ghent University, 2006.
- [6] PYTLIK, P., Concrete technology. (Brno: VUTIUM) 2nd edition p 346, 2000.
- [7] DROCHYTKA, R.; MATULOVA, P., Lightweight building materials: Modul M01 (Brno: VUT Brno) p 203, 2006.
- [8] SMARZEWSKI, P.; BARNAT-HUNEK, D., Mechanical and durability related properties of high performance concrete made with coal cinder and waste foundry sand. vol 121 (Construction and Building Materials) p 9–17, 2016.

Kontakt

Ing. PETR FIGALA, mail: figala.p@fce.vutbr.cz, Ústav technologie hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

VÝVOJ CHEMICKY ODOLNÉ STŘÍKANÉ SMĚSI

DEVELOPMENT CHEMICALLY RESISTANT SPRAYED CONCRETE

Radek Hermann¹, Rostislav Drochytka¹,
Pavel Dohnálek², Jiří Kolísko³

¹ Vysoké učení technické v Brně, ² BETOSAN s.r.o.,
³ České vysoké učení technické v Praze, Kloknerův ústav

Anotace:

Tato práce se zabývá možností optimalizace receptury a křivek zrnitosti aktuálně vyvíjené chemicky odolné stříkané směsi. V práci je využito několika druhotných surovin, kterými je nahrazováno pojivo (v míře až 30 %), ale také část plniva (v míře až 100 %). Cílem práce je snížení ekonomické náročnosti směsi při zachování, či zvýšení fyzikálně-mechanických vlastností a odolnosti proti působení chemických látek především v prostředí kanalizace.

Annotation:

This paper deals with the possibility of optimization of the recipe and the granulometric curves of chemically resistant sprayed concrete mixtures, which is being currently developed. In this work, there are several raw materials used, by which part of the binder is being substituted (up to 30 % wt) and part of filler is being substituted (up to 100 %). The aim of this work is to decrease the economic demand of this mixture while preserving or increasing the physical-mechanical properties and the resistance against chemicals primarily in the sewage environment.

Klíčová slova:

Stříkaná směs, optimalizace, druhotné suroviny, nasákavost, křivka zrnitosti.

Keywords:

Sprayed mix, optimization, secondary raw materials, water absorbing capacity, granulometric curve.

1. Úvod

Stříkané směsi našly svou popularitu na počátku 20. století při vzniku patentu, jež obsahoval pistoli pro aplikaci stříkaného betonu (tehdy pod názvem Cement Gun) a hmotu vhodnou pro aplikaci stříkáním (Gunita). Nejčastější aplikace je spojována především s tunelářstvím, či v dnešní době se zpevňováním svahů. Existují však i další využití. Stříkané směsi se vyznačují vysokou hutností, nízkou porozitou a velmi dobrými především fyzikálně-mechanickými vlastnostmi výsledné hmoty. Díky způsobu aplikace není možno klást vysoké požadavky na výsledný vzhled povrchu konstrukce a hmoty se tedy využívají především pro zpevnění primárních vrstev podkladů před aplikací vrstev pohledových. Důležitým parametrem při navrhování směsí vhodných pro stříkání je křivka zrnitosti, které musejí být plynulé s dostatečným množstvím jemných částic pro zajištění vysoké hutnosti a zajištění dobré čerpatelnosti směsi. Stříkané směsi se řídí zkušebními postupy dle ČSN EN 14488 [1]. V dnešní době je cílem snižovat ekologickou a ekonomickou náročnost výroby stavebních hmot, tato práce proto využívá druhotných surovin s cílem snížit náklady na výrobu vyvíjené stříkané směsi.

2. Použité druhotné suroviny

V rámci práce bylo zkoumáno využití několika druhotných surovin. Některé z nich jsou popsány níže.

2.1. Škvára

Při spalování na roštech a v topeništích při spalování uhlí, hořlavých břidlic či jiných tuhých paliv vzniká tento částečně natavený tuhý anorganický zbytek. Materiál obsahuje velké množství minerálních zbytků původních paliv. Do betonů a směsí je škvára vhodná, je však nutno brát zřetel na její nehomogenní vlastnosti, které výrazným způsobem ovlivňují její jakost. Velmi často se ve škváře objevují nevyhořelé zbytky uhlí, huminové látky, volné oxidy vápníku a hořčíku a další látky, které výrazně ovlivňují její výsledné fungování v synergii s cementovým kompozitem. Důležitým aspektem je také doba skládkování škváry, kdy obecně platí, že čím delší je skládkování, tím vyšší je kvalita škváry jako takové. Při skládkování dochází deštěm k vyluhování solí, které mohou jinak působit negativně na výslednou směs a projevat se například výkvěty. Dalším negativem škváry je fakt, že velké množství složišť je zahlceno nálety, které struskou prorůstají a výsledný produkt obsahuje velké množství organických, spalitelných produktů a tím také jistou míru objemové nestability. Škvára by měla obsahovat dle legislativy maximálně 10 % spalitelných látek a pro použití v betonu se předpokládá vysoký obsah amorfního SiO_2 [2, 3].

2.2. Písek s vodním sklem:

Tento materiál je odpadním produktem z výroby oceli. Jedná se o zbytkový materiál z forem po odbednění železných výrobků. Tento materiál se skládá převážně z velmi čistého

křemičitého písku s obsahem 80–85 % SiO_2 , a menšího množství vodního skla. Odpadního písku s vodním sklem se vyprodukuje ročně v ČR přes 30 000 tun. Panuje názor, že z důvodu obsahu vodního skla není písek s vodním sklem do betonů a malt nejvhodnějším plnivem, jelikož zvyšuje množství alkálií v matrici a může přispívat ke vzniku alkalicko-křemičité reakce (ASR). V menší míře však matrici neovlivňuje a do stříkaných betonů díky fungování vodního skla jako přísady urychlující tuhnutí a tvrdnutí je téměř žádaná. Měrná hmotnost je podobná jako u čistého křemičitého písku v rozmezí 2 500–2 650 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Písek s vodním sklem je vhodný svou zrnitostí, kdy se používá jako přesívaný síty o průměru otvorů 0,5 mm, vlivem obsahu vodního skla však vytváří i bez vnějších vlivů shluky až 16 mm velké [4].

2.3. Sklo:

Jedná se o průhlednou pevnou látku o vysokém obsahu amorfního SiO_2 , která vzniká výrobou ze sklářského kmene. Nejběžnějšími skelnými produkty je obalový materiál a tabulové sklo, které se v současné době vyrábí metodou plavení (float), kdy se roztavené sklo lije na vrstvu roztaveného cínu a vzniká nekonečný pás tabulového skla. Skelný recyklát využívaný jako druhotná surovina pro výrobu betonu sestává především z obalového skla, využívá se však také skla z automobilového průmyslu, konkrétně například čelní skla automobilů, kdy je nutno odseparovat pružné membrány mezi dvěma skly, které kompozit čelního skla automobilu tvoří. Sklo odpadní, vznikající při výrobě a také sklo z kontejnerů (z třídění odpadu) se využívá zpětně při výrobě skla pro snížení nákladů, jelikož teplota tavení střepů je nižší než teplota tavení sklářského kmene. Bohužel ne vše odpadní sklo lze použít opětovně k výrobě a skelný odpad představuje závažný ekologický problém. Nejběžněji vyráběným sklem je sklo sodnovápenaté o přibližném složení sklářského kmene 50 % křemičitého písku, 10 % Na_2CO_3 (soda), 12 % CaCO_3 (vápenec), 18 % drcených střepů odpadního skla a 4 % ostatních látek. Toto sklo představuje až 80 % celkového skelného odpadu. Díky svému složení a vysokému obsahu SiO_2 vykazuje vysokou pucolánovou aktivitu, která podporuje v kombinaci s cementem tvorbu CSH gelů v cementové matrici. Studie Keren Zheng uvádějí, že pokud je velikost skelného zrna menší než 75 μm , vykazuje materiál dostatečnou pucolánovou aktivitu. S využitím mletého skla a obecně skla v betonu však vyvstává problém s alkalicko-křemičitou reakcí (ASR), což je reakce, kdy v cementové matrici díky reakci alkálií (cement) a amorfních křemičitanů (sklo) vznikají v průběhu času novotvary o větším objemu, které mohou vést až ke statickému porušení celé konstrukce. Gerry Lee ve své práci dokázal, že pokud je sklo pomleto na vyšší měrný povrch a střední velikost částic je nižší než 300 μm k ASR již nedochází [3, 5, 6].

2.4. Vysokoteplotní popílek:

Jedná se o nespalitelný zbytek vznikající v tepelných elektrárnách při spalování práškového uhlí za teplot 1200–1700 °C. V elektrárnách se pro odloučení popílků z kouřových plynů využívá nejčastěji elektrostatických odlučovačů, které mají vysokou efektivitu a popílků lze snadno využít dále. V reakci na rostoucí spotřebu popílků ve stavebnictví byla vytvořena norma ČSN EN 450, která předepisuje vlastnosti a kritéria pro vhodnost popílků do betonů a malt. Vhodnost popílků do betonů a malt stanovuje minimální obsah 45 % amorfního SiO_2

a maximální množství volného CaO, MgO a alkálií. Popílký z vysokoteplotního spalování představují v dnešní době až 70 % veškerých vedlejších energetických produktů. Díky svému složení se popílký vysokoteplotní podobají přírodním pucolánům, mají tedy pucolánové vlastnosti a v kombinaci s cementem napomáhají tvorbě CSH gelů. Měrná hmotnost popílků dosahuje rozmezí 2100-2600 kg·m⁻³. Popílký mají vliv především na dlouhodobé fyzikálně-mechanické vlastnosti, které výrazně zlepšují a napomáhají uzavřít strukturu cementové matrice. Díky tomuto jevu se také v čase zlepšuje například chemická odolnost [3].

3. Postupy a metody

Pro optimalizaci byla zvolena jedna z aktuálně vyvíjených stříkaných jemnozrnných směsí, která před úpravou nevykazovala zvýšenou chemickou odolnost. Výrobce byly dodány dílčí složky, z nichž pojivovou složku tvořil cement CEM I 42,5 R, příměsí, plniva a dále polypropylénová vlákna a přísady pro ovlivnění specifických vlastností hmoty. Složení referenční směsi viz následující Tab. 1.

Tab. 1 - Složení referenční směsi

Složka	Podíl ve směsi (%)
Portlandský cement CEM I 42,5 R	17-25
Křemenný písek 0-0,5 mm	13-18
Křemenný písek 0,5-4 mm	38-45
Mletý živec	4-9
Mletý vápenec	10-17
Směs přísad	1-1,9

Směs byla upravována druhotnými surovinami. Jako substituce části pojiva byl použit jemně mletý skelný recyklát ze sodnovápenatého skla (Sklo) a vysokoteplotní popílek (POP). Jako substituce plniva byl použit písek s vodním sklem (SLÉV.PÍS.) a škvára z bývalé tepelné elektrárny z přilehlého ložiska (ŠKV.). Substituční plniva, písek s vodním sklem a škvára byla předupravena pomocí čelistového drtiče a následně pomocí síťového rozboru přetříděna, aby výsledná křivka zrnitosti v maximální možné míře korespondovala s křivkou zrnitosti původních vstupních plniv. Substituční pojiva byla předupravena pomocí laboratorního kulového mlýna na měrný povrch srovnatelný s měrným povrchem cementu, konkrétně 400 m²·kg⁻¹ (± 50 m²·kg⁻¹). Zrnitost jednotlivých substitučních pojiv je uvedena v následující Tab. 2.

Tab. 2 - Zrnitost substitučních pojiv

Druhotné suroviny	< 0,01 mm	0,01 - 0,063 mm	>0,063 mm
Vysokoteplotní popílek	28,84	63,35	7,87
Skelný recyklát	30,71	53,12	16,18

Veškeré zkoušky a experimenty byly provedeny v souladu s předpisy a normami.

3.1. Receptury:

Bylo vytvořeno 5 referenčních hmot, které obsahovaly veškeré množství pojiva a plniva a byl v nich modifikován pouze obsah přísad ovlivňujících specifické vlastnosti. Z těchto základních receptur byla na základě fyzikálně mechanických vlastností po 28 dnech, konkrétně na základě pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku a nasákavosti vybrána jedna reprezentativní receptura, která byla následně modifikována druhotnými surovinami. V případě plniva byla testována 100% substituce dané frakce a v případě pojiva byly testovány pro každou druhotnou surovinu 3 míry substituce. Po zhodnocení fyzikálně-mechanických vlastností po 28 dnech byly provedeny kombinace výše uvedených plniv a pojiv pro zajištění maximálního využití druhotných surovin. Hmoty byly míseny vždy pro každou záměs z jednotlivých surovin a následně smíchány se záměsovou vodou v poměru 0,14 kg vody/1 kg suché směsi. Množství záměsové vody bylo dle daných druhotných surovin mírně upravováno pro zachování stejné konzistence v čerstvém stavu (zkoušeno na střešacím stolku v souladu s ČSN EN 1015-3). Fyzikálně-mechanické vlastnosti byly testovány na zkušebních tělesech o rozměrech 160x40x40 mm, které byly po odformování uloženy ve vodním prostředí, po 2, 7 a 28 dnech.

Pro následné ověření vlastností reálným nástřikem byly zvoleny dvě receptury. Receptura obsahující 100% substituci jemného plniva slévárenským pískem s vodním sklem a 30% substituci pojiva jemně mletým odpadním sklem a druhá receptura obsahující místo jemně mletého odpadního skla vysokoteplotní popílek ve stejném množství. Pro srovnání vlastností byl proveden nástřik také referenční receptury. Hmoty byly aplikovány do zkušebních beden metodou suchého stříkání odbornou firmou viz. Obr. 1. Ze zkušebních beden byly provedeny zkušební vzorky pomocí vývrtů a výřezů,



Obr. 1 Zkušební forma s provedeným nástřikem zkušební hmoty

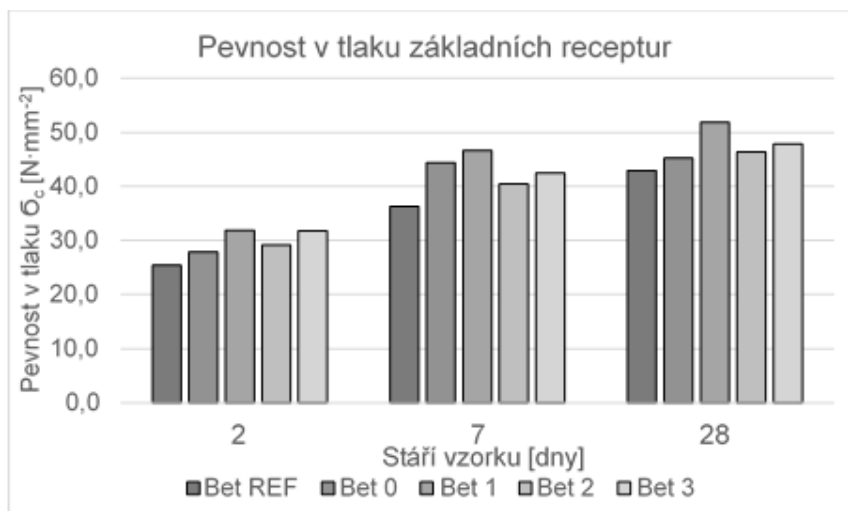
3.2. Laboratorní zkoušky:

Na hmotách v čerstvém stavu byla stanovována objemová hmotnost, konzistence a počátek a doba tuhnutí. Z fyzikálně-mechanických vlastností byly na ztvrdlých zkušebních tělesech stanovovány – objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a po 28 dnech zrání také nasákavost. Část výzkumných prací byla prováděna ve spolupráci s Kloknerovým ústavem ČVUT v Praze, konkrétně s doc. Ing. Jiřím Kolískem, Ph.D., kdy byla řešena problematika fyzikálně-mechanických vlastností chemicky odolných správkových hmot.

4. Vyhodnocení výsledků

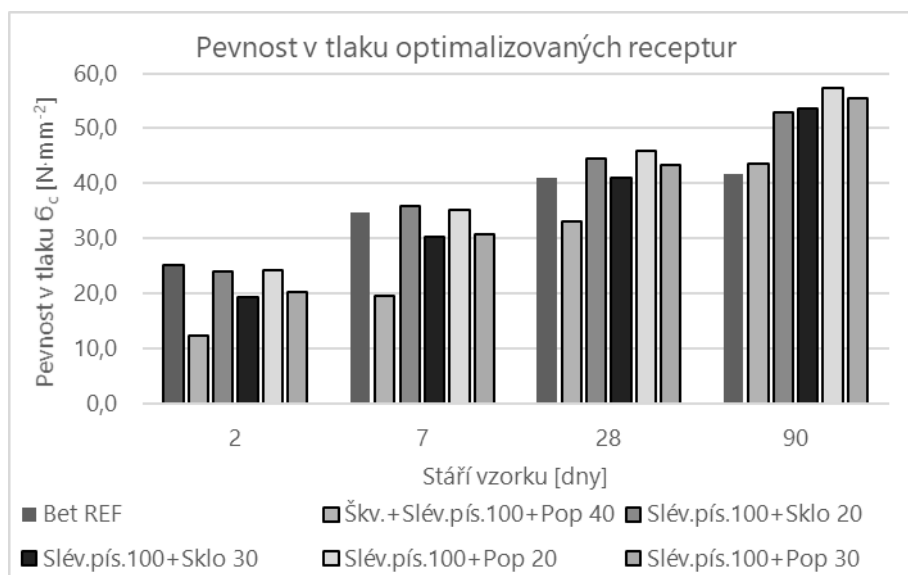
Na *Obr. 2* jsou znázorněny pevnosti v tlaku referenční receptury a dalších receptur ve kterých bylo upraveno složení přísad. Tyto upravené receptury nesou označení *Bet 0-3* a mají naprosto stejné složení i vodní součinitel, jedinou proměnou je množství použití přísad ovlivňující specifické vlastnosti hmoty. Z výsledků bude následně vybrána receptura s nejvyšší pevností v tlaku a zároveň nejnižší nasákavostí, díky které lze předpokládat nejlepší chemickou odolnost. Výběr se předpokládá po 28 dnech zrání a takto vybraná receptura bude následně optimalizována druhotnými surovinami.

Z výsledků je patrné, že díky použití přísad ovlivňujících specifické vlastnosti hmoty bylo dosaženo za stejného vodní součinitele při stejné receptuře výrazně vyšších pevností v tlaku již po 2 dnech. Pro ověření vlastností a zajištění přesných výsledků byla vhodná receptura vybrána po 28 dnech zrání. Na výše uvedených recepturách byly stanovovány také nasákavosti. Až na výjimky se potvrdilo, že čím byla vyšší pevnost v tlaku, tím byla nižší nasákavost po 28 dnech. Pro další optimalizaci byla vybrána receptura *Bet 1*, která dosahovala při stanovení fyzikálně-mechanických vlastností nejpozitivnější výsledky. Tato byla následně optimalizována druhotnými surovinami tak, aby dosáhla lepších výsledků, než hmota *Bet REF*.



Obr. 2 Pevnost v tlaku referenčních hmot

Na následujícím *Obr. 3* jsou zobrazeny pevnosti v tlaku optimalizovaných receptur vycházejících z *Bet 1*, ze kterých bylo vybráno 5 z 21 receptur, které budou použity k dalším zkouškám. Pevnosti v tlaku optimalizovaných receptur jsou vykresleny v kontrastu s recepturou referenční *Bet REF*. V optimalizovaných recepturách je nahrazeno 100 % jemného kameniva odpadním pískem s vodním sklem z výroby oceli (SLÉV.PÍS.) a následně jsou provedeny kombinace s odpadním sklem (Sklo), vysokoteplotním popílkem (POP) v množství 20–30 % substituce pojiva (cementu) a škvárou ze složiště (ŠKV.) v množství 100 % náhrady hrubého kameniva. Z výsledků je patrné, při využití druhotných surovin v kombinaci s přísadami, že v případě využití odpadního skla a vysokoteplotního popílků lze i při náhradách 30 % cementu dosáhnout již po 28 dnech zrání pevností srovnatelných, či dokonce vyšších, než je tomu v případě hmoty referenční. Projevují se zde pucolánové vlastnosti daných surovin.



Obr. 3 Pevnosti v tlaku optimalizovaných receptur

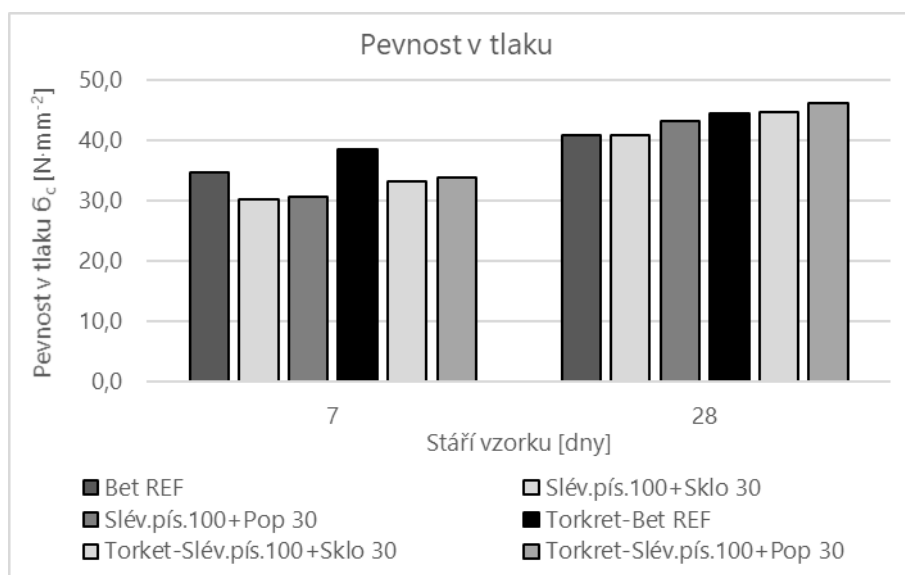
Z výsledků lze vyčíst, že se v případě substituce 20 % cementu odpadním sklem zvýšily pevnosti v tlaku o 4 %, v případě substituce 20 % cementu vysokoteplotním popílkem o 7 % a v případě substituce 30 % cementu vysokoteplotním popílkem o přibližně 1 % po 28 dnech zrání. Při použití škváry ze složiště bylo nutno pro zachování zpracovatelnosti ke směsi přidat více než 10 % záměsové vody, což se projevilo výrazným snížením pevnosti v tlaku a zároveň také objemové hmotnosti, výsledky jsou zde uvedeny pouze pro informativní charakter.

V následující *Tab. 3* jsou vypsány nasákavosti vzorků, vyrobených dle jednotlivých receptur. Nasákavost byla stanovována na úlomcích zkušebních vzorků po zkoušce pevnosti v tlaku.

Tab. 3 Nasákavosti jednotlivých receptur po 28 dnech zrání

Označení receptury	Nasákavost po 28 dnech zrání [%]
Bet REF	10,4
Bet X	10,2
Bet 0	10,1
Bet 1	9,3
Bet 2	10,3
SLÉV.PÍS. 100+Sklo 20	10,8
SLÉV.PÍS. 100+Sklo 30	10,8
SLÉV.PÍS. 100+POP 20	10,8
SLÉV.PÍS. 100+POP 30	10,9
ŠKV. 100+SLÉV.PÍS. 100+POP 40	12,6
Torkret Bet REF	7,7
Torkret SLÉV.PÍS. 100+Sklo 30	8,0
Torkret SLÉV.PÍS. 100+POP 30	8,0

V Tab. 3 jsou uvedeny nasákavosti vzorků, vyrobených dle jednotlivých receptur, v kontrastu se vzorky vyrobenými dle receptury referenční. Na první pohled je zřejmé, že receptury optimalizované dosahují o 0,4-0,5 % vyšší nasákavosti než hmota referenční. Stanovení proběhlo u hmot s optimalizovanými recepturami po 28 dnech zrání, kdy se ještě nepředpokládá, že se začnou projevovat vlastnosti použitých přísad a pucolánových vlastností použitých druhotných surovin. Díky charakteru použitých surovin se dá předpokládat, že se bude nasákavost hmoty v průběhu času nadále snižovat. Na následujícím Obr. 4 jsou znázorněny pevnosti v tlaku hmot připravených laboratorně mícháním a hmot provedených nástřikem metodou suchého stříkání.



Obr. 4 Pevnosti v tlaku hmot provedených mícháním a nástřikem

Z výše uvedeného grafu na Obr. 4 je na první pohled patrné, že u hmot, které byly provedeny nástřikem došlo k nárůstu pevností (především díky tlaku nástřiku, vyšší hutnosti a nižší pórovitosti hmoty).

Závěr

Optimalizací přísad používaných při výrobě výše uvedené stříkané směsi bylo možno zachovat či zlepšit fyzikálně-mechanické vlastnosti referenční hmoty. Referenční hmota dosahovala již po dnech zrání relativně vysokých pevností v tlaku a tyto pevnosti zůstaly i po optimalizaci druhotnými surovinami dostačující pro účely využití hmoty jako stříkané směsi. Použitím druhotných surovin se naplnil předpoklad, že se určitým způsobem zvýší nasákavost matrice. Při použití vybraných druhotných surovin se neprojevovalo ani oddálení počátku tuhnutí, či prodloužení doby tuhnutí hmoty. Bylo dokázáno, že i při náhradě 100 % kameniva jemnější zrnitosti odpadním pískem s vodním sklem v kombinaci s až 30 % náhradou pojiva (cementu) vykazuje hmota po 28 dnech zrání srovnatelné, či dokonce lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti a díky výběru druhotných surovin s pucolánovými vlastnostmi se dá předpokládat, že se budou vlastnosti celé hmoty v průběhu času zlepšovat. Předpokládá se vhodnost použití směsi v náročnějších expozičních podmínkách po minimálně 60 dnech zrání, kdy se již začnou projevovat použité přísady a pucolánové vlastnosti použitých druhotných surovin. Právě z důvodu využití pucolánových příměsí jsou stanovovány také dlouhodobé vlastnosti, konkrétně po 90 dnech zrání, v době vydání tohoto článku však ještě nebyly tyto informace dostupné.

Z vybraných receptur byl následně proveden zkušební nástřik a na takto připravených vzorcích byly provedeny zkoušky fyzikálně-mechanických vlastností po 7 a 28 dnech, na vzorcích aktuálně probíhají zkoušky odolnosti proti působení chemických látek. Z výsledků je patrné, že u vzorků, které byly provedeny nástřikem došlo ke zvýšení pevností v tlaku a ke snížení nasákavosti. Výsledkem bude stříkaná jemnozrnná směs se zvýšenou odolností proti chemikáliím a se zvýšenou životností v náročných expozičních podmínkách.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I" a současně byl podpořen z finančních prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR v rámci projektu FV20149 "Ucelený systém pro sanaci chemicky atakovaných a namáhaných stavebních konstrukcí".

Literatura

- [1] Roads and Traffic Authority of NSW. Shotcrete Design Guidelines: Design Guidelines to Avoid, Minimise and Improve the Appearance of Shotcrete. 1. Surry Hills, 2005. ISBN 9781920907303.
- [2] PYTLÍK, P., Technologie betonu. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1647-5.
- [3] SVOBODA, L. a kol. Stavební hmoty. 3. vyd. elektronické Praha: Luboš Svoboda, 2013. 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2
- [4] BÍLEK, V. Možnosti využití odpadních písků z výroby vodního skla ve stavebnictví [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. 2013.
- [5] SHI, C., ZHENG, K. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. Resources, Conservation and Recycling. 2007, vol. 52, s. 234-247 DOI: 10.1016/j.resconrec.2007.01.013.
- [6] LEE, H., HANIF, A., USMAN, M., SIM, J., OH, H., Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. Journal of Cleaner Production. 2018, 170, 683-693 DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.133.

Kontakt

Ing. RADEK HERMANN, mail: hermann.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

EFEKTIVNÍ VYUŽITÍ POPÍLKU Z TEPELNÉ ELEKTRÁRNY DELIMARA DO POLYMERCEMENTOVÝCH SPRÁVKOVÝCH MALT

EFFECTIVE USE OF FLY ASH FROM THERMAL POWER PLANT DELIMARA TO POLYMER CEMENT PATCHING MORTAR

**Jakub Hodul¹, Lenka Mészárosová¹, Rostislav Drochytka¹,
Ruben Paul Borg²**

¹Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

²University of Malta, Faculty for the Built Environment

Anotace:

Úletový filtrový popílek v současnosti z již nefunkční tepelné elektrárny Delimara byl podroben několika testům převážně v USA, kde bylo odhaleno, že tento popílek v některých směrech vykazuje nebezpečnější vlastnosti než radioaktivní odpad z jaderné elektrárny. Expozicí tímto radioaktivním popílkem se lidé mohou vystavit zvýšenému riziku rakoviny. Popílek je uskladněn na skládce a je potřeba najít jeho další využití, přičemž jako vhodné se jeví využití do polymercementových malt s obsahem krystalizační přísady, kdy by mohlo dojít také k solidifikaci tohoto popílku, klasifikovaného jako nebezpečný odpad.

Annotation:

Many tests, mostly in the USA, were performed with pulverized fuel fly ash from the thermal power plant Delimara that is inoperative nowadays and it was find out that the fly ash exhibits in some ways more dangerous properties than radioactive waste from nuclear power plants. The risk of cancer is increased by exposure to this fly ash by people that are staying long time nearby. The fly ash was dumped and now is stored at landfill and needs to reused. The use of this dangerous fly ash, classified as hazardous waste, to polymer cement mortars containing crystallization admixture seems to be very suitable solution.

Klíčová slova:

Úletový popílek, polymercementová správková malta, vyluhovatelnost, mikrostruktura, pevnost, soudržnost

Keywords:

Pulverised fuel fly ash, polymer cement repair mortar, leachability, microstructure, strength, adhesion

1. Úvod

Maltská republika se v současné době vypořádává s řešením problematiky umístění velkého množství nevyužitého popílku. Rozmělněný popílek, který produkovala tepelná elektrárna Delimara v Marsě, dokud spalovala uhlí, byl ukládán na skládku na hraně útesu. Například v roce 1991 tato elektrárna vyprodukovala 50 000 tun popílku. Později bylo zjištěno, že tento odpad má vysoký obsah radionuklidů. V elektrárně bylo uhlí použito naposledy v roce 1995, kdy byla přestavěna na spalování těžkého topného oleje. [1] V následujících letech docházelo k dalším ekologickým pochybením. V roce 2009 byly prostory pro uložení tohoto odpadu naplněny a odlučovače přibližně na 7 měsíců odstaveny. V tomto období byl popílek vypouštěn volně do atmosféry. [2] Poslední elektrárna na těžký topný olej je od roku 2017 odstavena uvedena do pohotovostního režimu. [1] Na Maltě jsou momentálně v provozu jenom dvě elektrárny, které spalují fosilní paliva, avšak už ne těžké topné oleje, ale plyn a plynové oleje. Tyto dvě elektrárny pokrývají spolu se dvěma paroplynovými turbínami na principu kombinovaného cyklu spalující převážně zemní plyn pokrývají energetickou spotřebu celého souostroví. [3] Celý objem stávajícího i nově vznikajícího odpadu by, s ohledem na jeho charakter, bylo potřeba stabilizovat a uložit. Jak dokazuje ve svých pracích celá řada autorů, je výhodná částečná náhrada portlandského cementu minerálním vedlejším produktem, jako je například popílek, struska nebo mikrosilika. Využití těchto materiálů může do značné míry přispět k redukci CO₂ v ovzduší. [4][5][6] Jak již bylo zmíněno výše, popílek je jemný materiál, zachycovaný na elektrostatických odlučovačích při spalování práškového uhlí. [7] Je používán do betonu, aby bylo dosaženo energetické úspory a dalších ekonomických, ekologických a technických výhod. [5][8] Popílek působí v betonu jako pucolánově aktivní přísada, což je podle ASTM C125 křemenný, křemičitý nebo hlinitanový materiál, který nemá ve svojí podstatě hydraulické vlastnosti, ale ve velmi jemném stavu, při malém přídavku cementové složky a za působení vlhkosti, dochází, při běžné teplotě a tlaku, k chemické reakci s hydroxidem vápenatým, která má za následek tuhnutí a tvrdnutí směsi. Popílek dokonce ve většině případů zlepšuje zpracovatelnost a působí pozitivně na dosažení konečných pevností betonů a malt. [4][5][9]

2. Vstupní suroviny a jejich vlastnosti

Jako vstupní suroviny pro přípravu polymercementové sanační malty byly použity cement, popílek, písek a přísady. Jednotlivé receptury se od sebe odlišují množstvím přidaného popílku a přísad. Množství jednotlivých komponent v recepturách přepočteno na 1 m³ je uvedeno v Tabulce 1, přičemž se vycházelo z objemové hmotnosti malty v čerstvém stavu 2200 kg/m³.

Tabulka 1. Prověřované receptury – množství na 1 m³

Vstupní suroviny	REF S4	S4-1	S4-2	S4-3
	Množství suroviny [kg]			
Cement CEM I 52,5 N	601,5	533,3	473,2	413
Popílek (< 0,25 mm)	0	60,2	120,3	180,5
Dolomitický písek (0-2 mm) (80% > 0.3 mm, 20% < 0.3 mm)	1310,3	1310,3	1300,3	1292,3

Vstupní suroviny	REF S4	S4-1	S4-2	S4-3
	Množství suroviny [kg]			
Voda	261,9	261,9	271,4	278,9
Kopolymer vinylacetátu a etylenu (EVA)	6	6	6	6
Karboxymethylcelulóza	4,99	4,99	4,99	4,99
Krystalizační přísada Xypex	0	8	8	8
SP	15,3	15,3	15,8	16,3
W/C [-]	0,435	0,491	0,574	0,675
W/P [-]	0,428	0,428	0,443	0,455

2.1. Cement

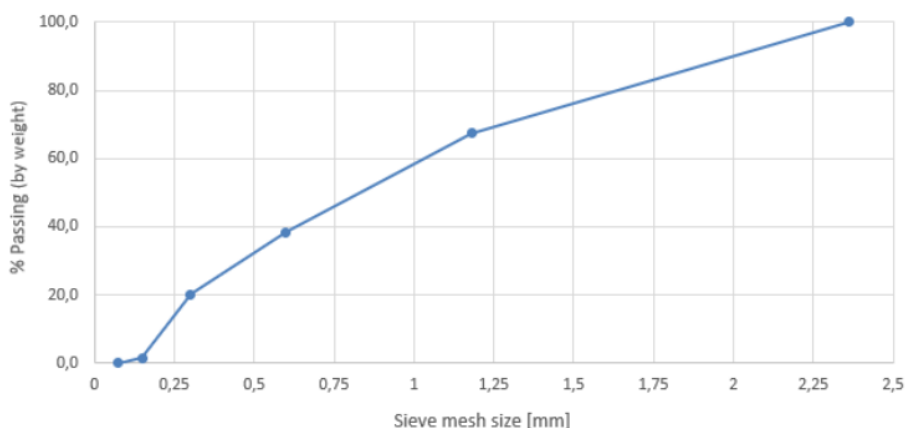
Jako pojivo byl použit cement CEM I 52,5 N. Jedná se o cement dovážený z Albánie a byl skladován v suchých laboratorních podmínkách. Jeho fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tab. 1: Fyzikálně-mechanické vlastnosti použitého cementu

Pevnost v tahu za ohybu [MPa]		Pevnost v tlaku [MPa]		Měrný povrch [cm ² /g]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]	Měrná hmotnost [kg/m ³]
7 dnů	28 dní	7 dnů	28 dní				
7,9	9,1	46,9	53,5	5 109	150	190	3 410

2.2. Dolomitický písek

Hlavní složku polymer-cementové malty, vyvíjené v rámci tohoto výzkumu, tvořil dolomitický písek z naleziště v Itálii. Dovezený dolomitický písek prošel předsušením v sušárně a následně byl přeset sítem s velikostí oka 2,0 mm, aby byla zaručena maximální požadovaná velikost zrna. Distribuce velikosti částic je znázorněna na Obrázku 1. Stanovený podíl jemných částic menších než 300 μm byl přibližně 25 % a zbytek objemu sestával ze zrn o velikosti přibližně 0.3–2.3 mm.



Obrázek 1.: Sítový rozbor dolomitického písku

2.3. Popílek

Popílek, experimentálně použitý při vývoji této hmoty, pochází z tepelné elektrárny Delimara na Maltě. Jedná se o materiál, který obsahuje velké množství nebezpečných látek a představuje tedy velkou hrozbu pro životní prostředí. Při makroskopickém ohledání je možné dojít k závěru, že obsahuje velké množství nečistot (zbytky rostlin a kořenů – organika) – Obr. 2. a je třeba ho před vlastním použitím upravovat. V rámci tohoto výzkumu byl popílek upraven vysušením a následným přeseťím přes síto o velikosti ok 250 μm (Obr. 3). Upravený filtrový popílek vykazoval měrný povrch 4120 cm^2/g a měrnou hmotnost 2380 kg/m^3 .



Obrázek 2.: Uložený popílek obsahoval velké množství nečistot (většinou organika) a shluků jednotlivých zrn popílku.



Obrázek 3.: Popílek, používaný při výzkumu upraven přeseťím

2.4. Krystalizační přísada

Byla použita krystalizační přísada Xypex, sestávající z portlandského cementu, jemného tříděného písku a aktivních chemických přísad. Aktivní složky difundují do podkladního betonu a reagují s vlhkostí a složkami ztvrdlého betonu přitom se vytváří v pórech a kapilárních cestách betonu krystalické formace, které v betonu utěsní trhliny, praskliny a zvýší tak vodotěsnost betonu.

2.5. Kopolymer vinylacetátu a etylenu (EVA) VINNAPAS 4020 N

Tato příměs v podobě bílého prášku byla přidávána do malty za účelem zlepšení soudržnosti s podkladem, pevnosti v tahu za ohybu a zlepšení odolnosti proti otěru. Používá se s anorganickými pojivy, jako jsou například cement, anhydrit, sádry a vápenný hydrát, pro vytvoření flexibilního lepidla na obklady, konstrukčního lepidla, spárovací hmoty, omítky a správkové malty.

2.6. Karboxymethylcelulóza

Používá se jako příměs k zadržení vody, funguje na principu ukládání molekul vody a bobtnáním těchto látek, díky tomu dochází ke zpomalení výdeje vody čerstvé malty především ve styku s podkladem. Tím dochází ke zlepšení zpracovatelnosti za nepříznivých podmínek a/nebo u silně nasáklého podkladu. Karboxymethylcelulóza byla přidávána také za účelem zvýšení přídržnosti malty na vertikálního povrchy podkladního betonu.

3. Použité metody

Uvedené zkoušky byly realizované v rámci spolupráce Vysokého učení technického v Brně a University of Malta, Faculty for the Built Environment, při řešení problematiky využívání druhotných surovin do polymercementových malt a betonů.

3.1. Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku

Tyto mechanické parametry byly stanovovány podle normy ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti. Pevnost v tahu za ohybu byla stanovována na zkušebních tělesech ve tvaru kvádrů o rozměrech 40×40×160 mm, tlaková pevnost byla stanovována na zlomcích po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu pomocí hydraulického lisu, vyvozujícím sílu na ploše 40×40 mm.

3.2. Soudržnost s podkladem

Soudržnost vyvinutých malt s krystalizační přísadou s podkladem byla prováděna odtrhovou zkouškou. Byla posuzována na betonových tělesech s použitým plnivem z odpadního vápence (stáří 7 let) ve tvaru krychle 100×100×100 mm, na které byla čerstvá malta, obsahující krystalizační přísadu, aplikována. Po 14 dnech byla stanovována soudržnost s podkladem v souladu s normou ČSN EN 1542: Výrobky a systémy pro ochranu a opravy betonových konstrukcí – Zkušební metody – Stanovení soudržnosti odtrhovou zkouškou.

3.3. Mikrostruktura

Mikrostruktura vzorků a přítomnost krystalků Xybexu byla sledována prostřednictvím skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Mira3 LM.

3.4. Zkouška vyluhovatelnosti

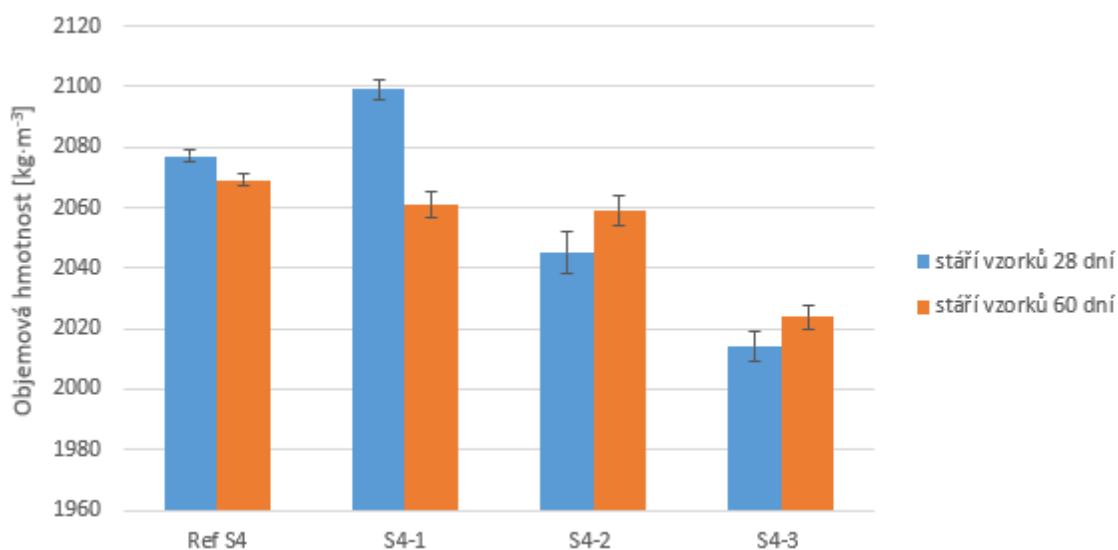
Zkouška vyluhovatelnosti byla prováděna v souladu s vyhláškou č. 294/2005 Sb., ve znění vyhl. č. 61/2010, 93/2013 a 387/2016 Sb. - tab. 2.1 - odpad ke skládkování – výluh. Byl stanovován především obsah celkového a rozpuštěného organického, obsah rozpuštěných fluoridů, chloridů, bromidů, dusitanů, dusičnanů a síranů, obsah Hg fluorescenční spektrometrií, pH bylo stanovováno potenciometricky.

4. Výsledky

Na vzorcích byla stanovována objemová hmotnost pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, soudržnost s podkladním betonem, zkouška vyluhovatelnosti a byla prováděna analýza mikrostruktury.

4.1. Objemová hmotnost

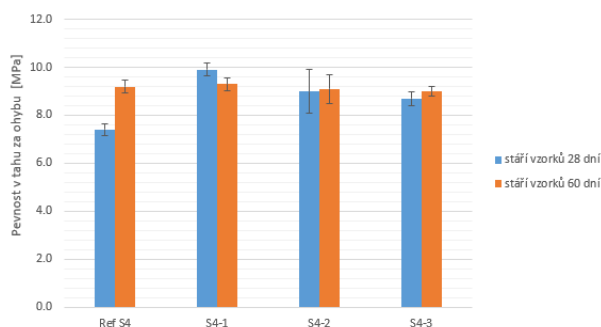
Při stanovování objemové hmotnosti můžeme pozorovat patrný trend snižování objemové hmotnosti s rostoucím nahrazeným podílem cementu popílkem. Drobnou anomálii můžeme zaznamenat vzorku s 10% náhradou cementu popílkem ve stáří 28 dní, u tohoto vzorku došlo k významnému zvýšení objemové hmotnosti, a to pravděpodobně v důsledku výraznějšího zhutnění čerstvé malty a následným snížením obsahu vzduchu.



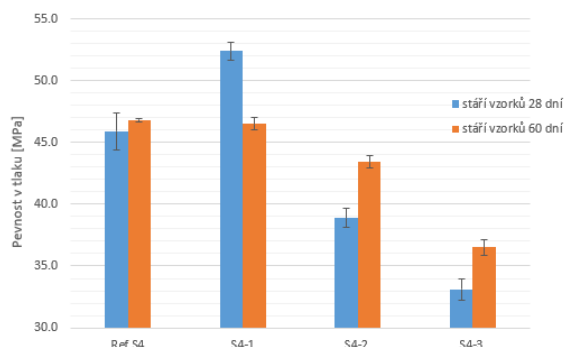
Obrázek 4.: Objemová hmotnost zkoumaných vzorků

4.2. Pevnosti v tlaku a tahu za ohybu

U stanovených hodnot pevnosti v tlaku můžeme pozorovat obdobný průběh jako u objemové hmotnosti. Se zvyšujícím se podílem cementu, nahrazeného popílkem, dochází ke snižování pevnosti v tlaku. Výjimku opět tvoří vzorek s 10% náhradou cementu popílkem ve stáří 28 dní. Tento vzorek vykazuje oproti ostatním vyšší pevnosti, a to jak v tlaku, tak v tahu za ohybu. Při zkoumání pevnosti v tahu za ohybu můžeme naopak pozorovat, že s rostoucím podílem cementu, nahrazeným popílkem, dochází k nárůstu pevnosti v tahu za ohybu. Zatímco R. Baboo ve svojí práci [4] dochází k závěrům, že náhrada části cementu popílkem přispívá ke zvýšení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu, díky jeho latentně hydraulickým vlastnostem. V tomto výzkumu, na rozdíl od Baboa, ale použití popílku z lokality Delimara nevedlo k nárůstu pevností. U pevností v tlaku spíše přispěla tato náhrada k mírnému poklesu.



Obrázek 5.: Pevnost v tahu za ohybu zkoumaných vzorků



Obrázek 6.: Pevnost v tlaku zkoumaných vzorků

4.3. Přídržnost k podkladnímu betonu

Vzorek správkové hmoty vykazuje vynikající přídržnost k betonovém podkladu obsahující odpadní vápence jako plnivo. Přídržnost k podkladu překračuje 0,85 MPa. V obou případech došlo k porušení v podkladním betonu, což znamená, že adheze správkové hmoty je vyšší než koheze vlastního podkladního materiálu.

Tabulka 1.: Stanovení soudržnosti s podkladním betonem

Podkladní beton	Přídržnost k podkladu [MPa]	Způsob porušení
podkladní beton s 35% podílem odpadního vápence	0,85	50 % povrchu podkladního betonu, 50 % malta
podkladní beton s 15% podílem odpadního vápence	1,1	30 % povrchu podkladního betonu, 70 % malta



Obrázek 7.: Způsob porušení vzorku S4-2 při zkoušce přídržnosti k podkladu

4.4. Zkouška vyluhovatelnosti

Při zkoušce vyluhovatelnosti nebylo prokázáno, že by hmota S4-3 překračovala vyhlášku stanovené limity pro třídu vyluhovatelnosti IIa. Nebezpečné látky, nacházející se v popílků, se

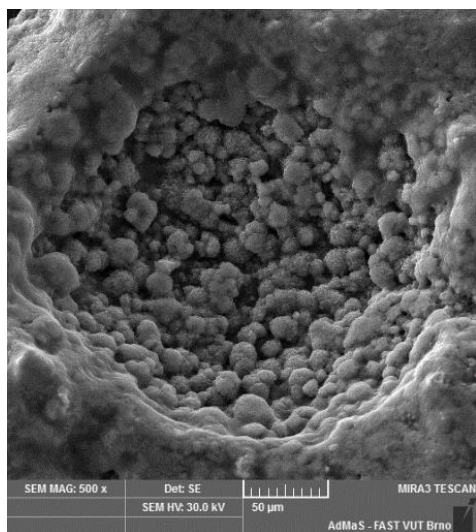
nebudou dle výsledků zkoušky vyluhovatelnosti vyluhovat do okolního prostředí a lze proto využívat vyvinutou maltu v některých vhodných aplikacích bez další potřebné úpravy. Vysoký obsah rozpuštěných látek nacházejících ze vzorku vyvinuté malty S4-3 je způsoben vysokým obsahem cementového tmele.

Tabulka 1. Výsledky zkoušky vyluhovatelnosti prováděné dle normy ČSN EN 12457-4

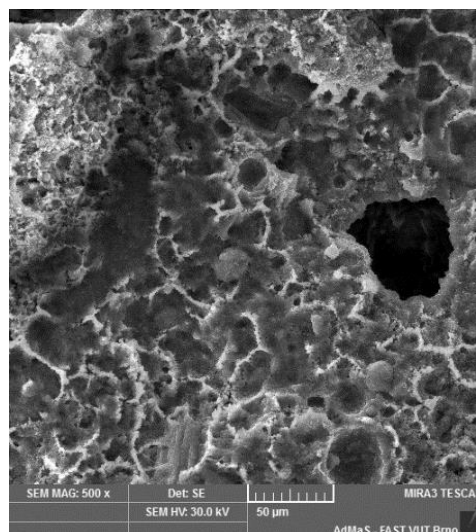
Parametr	Popílek Delimara – odpad ke skládkování – výluh	S4-3	Limit (IIa)	Jednotka	Vyhodnocení
Hodnota pH	7.75	12.5	min. 6	-	vyhovuje
Rozpuštěný organický uhlík	23.8	52.0	max. 80	mg/l	vyhovuje
Chloridy	13.2	10.1	max. 1500	mg/l	vyhovuje
Fluoridy	< 0.200	< 0.400	max. 30	mg/l	vyhovuje
Sírany jako SO ₄ ²⁻	8.20	7.96	max. 3 000	mg/l	vyhovuje
RL sušené (105°C)	122	1800	max. 8 000	mg/l	vyhovuje
Hg	< 0.00100	< 0.00100	max. 0.2	mg/l	vyhovuje
As	< 0.0500	< 0.0500	max. 2.5	mg/l	vyhovuje
Ba	0.0704	1.83	max. 30	mg/l	vyhovuje
Cd	< 0.00500	< 0.00500	max. 0.5	mg/l	vyhovuje
Cr	0.0193	0.0714	max. 7	mg/l	vyhovuje
Cu	< 0.0100	< 0.0100	max. 10	mg/l	vyhovuje
Mo	< 0.0200	< 0.0200	max. 3	mg/l	vyhovuje
Ni	< 0.0200	< 0.0200	max. 4	mg/l	vyhovuje
Pb	< 0.0500	< 0.0500	max. 5	mg/l	vyhovuje
Sb	< 0.0500	< 0.0500	max. 0.5	mg/l	vyhovuje
Se	< 0.0250	< 0.0250	max. 0.7	mg/l	vyhovuje
Zn	0.0261	0.0402	max. 20	mg/l	vyhovuje

4.5. Mikrostruktura

Mikrostrukturální analýza ukazuje, že referenční hmota obsahuje po mineralogické stránce převážně CSH gely, kalcit a dolomit. Na snímcích z elektronového mikroskopu nejsou u vzorků s obsahem krystalizační přísady patrné typické krystalizační novotvary ve tvaru drobných jehliček, které by měla tato přísada vytvářet. Původní představa byla, že krystalizační produkty obalí jednotlivá zrna popílku a vytvoří tak nepropustnou bariéru. K tomu ale nedošlo a produkty krystalizační přísady nejsou ze snímků z elektronového mikroskopu vůbec patrné. To může být způsobeno buď jejím nedostatečným dávkováním, nebo jejím zreagováním s hydratačními produkty cementu (Obr. 9).

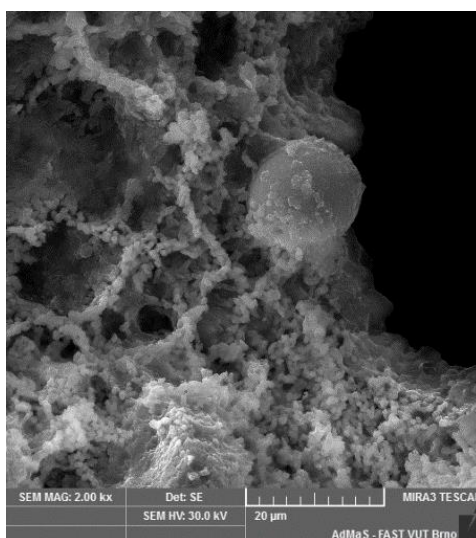


Obrázek 8.: Vzorek REF S4
při zvětšení 500×

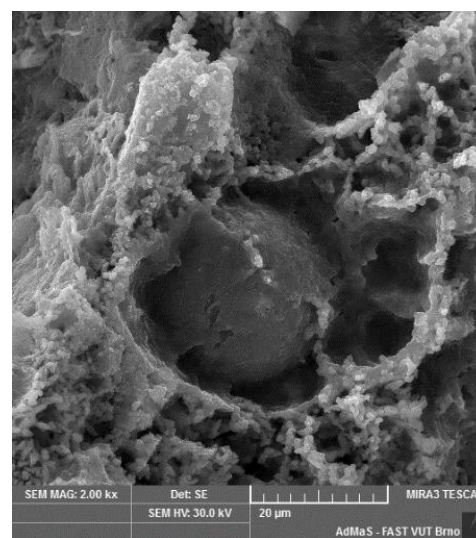


Obrázek 9.: Vzorek S4-3
při zvětšení 500×

Na Obrázcích 10 a 11 je možné vidět zrno cenosféry, která nebyla obalena krystalizačními produkty krystalizační přísady xypex, vystupuje pouze z amorfního shluku jednotlivých hydratačních produktů., převážně CSH gelů.



Obrázek 10.: Vzorek S4-3
zvětšení 2 000×



Obrázek 10.: Vzorek S4-3
zvětšení 2 000×

5. Závěr

Popílek, který je produkován tepelnou elektrárnou Delimara na Maltě byl zkoumán jako možná náhrada části cementu u správkových malt. Tento popílek se vyznačuje vysokým podílem těžkých kovů a je možné ho klasifikovat jako nebezpečný odpad. Jeho

zakomponováním do polymercementové matrice s obsahem krystalizační přísady došlo k jeho solidifikaci. Jak ukazuje zkouška vyluhovatelnosti, nedochází při jeho uložení k nadlimitním únikům nebezpečných látek. Díky tomu se při jeho progresivním využití nepředpokládá uvolňování kontaminantů do životního prostředí. U všech zkoumaných receptur bylo dosaženo vynikajících fyzikálně-mechanických vlastností, jako jsou vysoké pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku i soudržnost s podkladním betonem nižších pevností. Z toho lze tedy usuzovat, že použití popílku ve formě náhrady části pojivové složky je vhodné. Přínos krystalizační přísady nebyl prokázán, neměla totiž vliv ani na fyzikálně-mechanické vlastnosti a ani z výsledků mikrostrukturální analýzy nebylo patrné, že by se ve struktuře vytvořily typické krystalizační novotvary ve tvaru drobných jehliček, které by měla tato přísada vytvářet.

Tyto výsledky vznikly na základě spolupráce Vysokého učení technického v Brně a University of Malta, Faculty for the Built Environment, při řešení problematiky využívání druhotných surovin do polymercementových malt a betonů.

Poděkování

Tato práce byla vytvořena v rámci řešení projektu AdMaS UP – Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie a v rámci mezinárodní spolupráce mezi Vysokým učení technickým, fakultou stavební a University of Malta, Faculty for the Built Environment.

Literatura

- [1] Benghisa fly ash had high levels of radioactivity, Times of Malta, 2010, online přístupné z: <https://www.timesofmalta.com/articles/view/20100516/local/benghisa-fly-ash-had-high-levels-of-radioactivity.307526> (cit. 29.4.2019)
- [2] 200 Tonnes of fly ash released into the atmosphere, Malta independent, 2010, online přístupné z: <http://www.independent.com.mt/articles/2010-05-23/news/200-tonnes-of-fly-ash-released-into-the-atmosphere-274945/> (cit. 29.4.2019)
- [3] Pirotta F.J.C, Ferreira E.C., Bernardo C.A. 2013 Energy recovery and impact on land use of Maltese municipal solid waste incineration. Energy. Vol. 49 (2013) 1-11
- [4] Baboo R., Sanjay K., and Satish K. Effect of Fly Ash on Mortar Mixes with Quarry Dust as Fine Aggregate. 2014. Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2014, Article ID 626425, 7 pages, 2014.
- [5] Islam, M., Islam S., Strength Behaviour of Mortar Using Fly Ash as Partial Replacement of Cement. Concrete Research Letters. Vol. 1 (3) 2010
- [6] Ozkan, Sengul., and Mehmet, Ali. Tasdemir., 2009, *Compressive Strength and Rapid Chloride Permeability of Concretes with Ground Fly Ash and Slag*, Journal of Materials in Civil Engineering, 2009, 21 (9), pp.494-501.
- [7] Kumar S. C., Saha P. Contribution of Fly ash to the properties of Mortar and Concrete. International Journal of Earth Sciences and Engineering. Vol. 04, No 06 PL. 2011

[8] Malhotra, V. M., Role of Supplementary Commentating Materials in Reducing Greenhouse Gas Emission, MTL Division Report, Natural Resources Canada, 1988, Ottawa, pp.17.

[9] Elkhadiri, I., Diouri, A., Boukhari.A., Aride, J., Puertas, F., *Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement*, Cement and Concrete Research, 2002, 32, pp.1597-1603.

Kontakt

Ing. JAKUB HODUL, Ph.D., mail: hodul.j@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. LENKA MÉSZÁROSOVÁ, Ph.D., mail: meszarosova.l@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

prof. Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, CSc. MBA, mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Dr. RUBEN PAUL BORG, mail: ruben.p.borg@um.edu.mt, University of Malta, Faculty for the Built Environment, Msida MSD 2080, Malta

STUDIUM ZMĚNY MIKROSTRUKTURY VÁPENO-SILIKÁTOVÉHO KOMPOZITU S VYUŽITÍM VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ

STUDIUM OF CHANGING THE CALCIUM-SILICATE COMPOSITE MICROSTRUCTURE USING ENERGY BY-PRODUCT

Jana Húšťavová, Vít Černý, Rostislav Drochytka

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

Pojivovou složku vápeno-silikátového kompozitu tvoří převážně kalcium hydrosilikáty, a jejich krystalizace predikuje výsledné pevnostní charakteristiky kompozitu. Výzkum je zaměřen na vývoj kalcium hydrosilikátů v kompozitu s využitím druhotných surovin. Z výsledků lze konstatovat, že druhotné suroviny mají vliv na vývoj mikrostruktury vápeno-silikátového kompozitu.

Annotation:

The binder component of the calcium-silicate composite is predominantly calcium hydrosilicates and their crystallization predicts the resulting strength characteristics of the composite. The research is focused on the development of calcium hydrosilicates in composites using secondary raw materials. From the results we can conclude that secondary raw materials influence the development of the microstructure of the lime-silicate composite.

Klíčová slova:

Vápeno-silikátový kompozit, tobermorit, vysokoteplotní popílek, škvára, fluidní popílek

Keywords:

Calcium-silicate composite, tobermorite, high temperature fly ash, slag, fluidized bed combustion fly ash

1. Úvod

Neustálá potřeba minimalizace dopadu stavebního průmyslu na ekologii přináší řadu nových výzkumů využitelnosti druhotných surovin v technologii výroby autoklávovaného pórobetonu, stejně tak, jako v jiných odvětvích stavebnictví. Přírodní zdroje primárních surovin, jako je zejména křemičitý písek, se neustále tenčí, snižuje se čistota zdrojů a těžba se tak stává nákladnější. Ekologický a ekonomický aspekt tak vede k hledání nejrůznějších alternativ jako alespoň částečné náhrady za primární zdroje. Je možné tvrdit, že nejprobádanější a současně dlouhodobě nejvyužívanějším zdrojem druhotných surovin jsou popeloviny. Zejména pak v oblasti cementových kompozitů. Cementové kompozity jsou zpravidla citlivé na nestabilní chemické složení druhotných surovin, nebo na výskyt látek, které se dají považovat za škodliviny. Naproti tomu autoklávovaný pórobeton disponuje vyšší mírou tolerance vůči proměnlivému chemickému složení druhotných surovin, a nabízí možnost využití surovin, které se v cementových kompozitech zcela neosvědčily. Takovou surovinou je například hnědouhelná škvára. Právě hnědouhelné škváře bude v tomto příspěvku věnovaná pozornost. Škvára bude porovnána s dalšími popelovinami, jako je vysokoteplotní popílek a fluidní úletový popílek.

Nejprve je zapotřebí stručně definovat jednotlivé druhy popelovin, které byly ve výzkumu použity. Popeloviny obecně vznikají při spalovacím procesu. V drtivé většině se jedná o spalování hnědého, nebo černého uhlí za účelem výroby elektrické energie. Ovšem, stojí za zmínku, že dle předpisu č. 185/2001 Sb. bude v České republice platný zákaz skládkování komunálního odpadu od roku 2024. Proto budou brzy aktuální také popeloviny vznikající právě při spalování komunálního odpadu. Tímto tématem se již začala zabývat P. Šebestová a kol. [1][2].

1.1. Vysokoteplotní popílek

Jako první z použitých popelovin bude stručně definován vysokoteplotní popílek. Jedná se o produkt spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Je charakterizován jako nejjemnější frakce pevných částic obsažených v kouřovém plynu. Tyto částičky jsou zachytávány mechanicky nebo v soustavě elektrostatických odlučovačů. Vysokoteplotní popílek je dnes známým náhradním materiálem, pojivem, nebo plnivem pro výrobu betonu. Velké množství popílků je využíváno jako náhrada cementu nebo jako minerální příměs [3]. Ovšem, aktuální otázka denitrifikace prozatím znehodnocuje vysokoteplotní popílek pro bezproblémové využití v technologii pórobetonu. V tomto příspěvku byl využit vysokoteplotní popílek nedenitrifikovaný, aby bylo možné jednotlivé druhy popelovin lépe porovnat mezi sebou.

1.2. Fluidní popílek

Fluidní popílek vzniká jako vedlejší produkt spalování uhlí ve spalovacím kotli s fluidním ložem. Pro odsíření spalin je přidávám mletý vápenec přímo do lože kotle společně s uhelnou vsázkou. Teplota spalování uhlí se pohybuje okolo 800 až 900 °C [4] na rozdíl od teploty spalování uhlí, při kterém vzniká vysokoteplotní popílek, což je 1200 až 1700 °C [5]. Fluidní popílek je chemicky nestálý, stejně tak je proměnlivá jeho morfologie. To znesnadňuje široké

uplatnění fluidních popílků. V technologii pórobetonu je ovšem fluidní popílek atraktivní zejména kvůli obsahu reaktivních hlinitokřemičitanů. Nevýhodou je schopnost popílku vázat kolem svých zrn nultou fází, což při příliš vysoké náhradě písku popílkem vede k razantnímu snížení pevnostních charakteristik. Proto se uvádí doporučený výše náhrady písku fluidním popílkem do 50 % [3][4].

1.3. Škvára

Tento druh popeloviny je definován jako anorganický odpad, vznikající spalováním uhlí v loži kotle, a je charakteristický nestálostí chemického složení jednotlivých zrn. Škvára obsahuje (stejně tak, jako předešlé popeloviny) amorfní formu křemene. Nevýhodou škváry, jakožto příměsi do cementových kompozitů, je obsah nespálených zbytků uhlí a sloučeniny síry. Ovšem právě přítomné sírany mohou mít, v případě autoklávovaného pórobetonu, pozitivní vliv na tvorbu mikrostruktury [6][7].

1.4. Mikrostruktura

V komerčně dostupných produktech, vyráběných ze směsi vápna, křemenného písku, hydratovaného vápna a vody, částečně tyto složky reagují za hydrotermálních podmínek za vzniku fází hydrátu křemičitanu vápenatého (CSH). Pevnost vápenopískových produktů vytvrzených hydrotermální reakcí je založena na tvorbě fází CSH, které spojují zrnka křemičité látky jako pojivo. Hydrotermální úprava vápenopískových produktů se provádí v praxi při teplotách páry mezi 150 °C až 220 °C, tlaku par 0,8 1,6 MPa a vytvrzování o délce 3 až 10 hodin.

Díky hydrotermální reakci při působení vysokotlaké páry se stává hydrát křemičitanu vápenatého krystalickým tobermoritem, což pak zvyšuje mechanickou pevnost vápenosilikátového kompozitu. S kontinuálním autoklávováním se tobermorit postupně přeměňuje na xonotlit, což je nález, který naznačuje, že špatné vytvrzování v autoklávu může poškodit vlastnosti kompozitu [8].

Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) je přírodní vrstevnatý minerál. Jedná se o hlavní složku autoklávovaného křemičitanu vápenatého, jako je vápenopísková cihla, autoklávovaný pórobeton, tepelné izolační desky a jiné podobné stavební materiály. Dále se využívá také jako adsorbent. To je způsobeno stabilizovanými tepelnými vlastnostmi materiálů při vysoké teplotě a velkým specifickým povrchem s vysokou porézností [8][9][10]. Existují dvě morfologie tobermoritu, a to vlákna a destičky.

Cílem tohoto příspěvku je popis vlivu druhotné suroviny na tvorbu tobermoritu vápenosilikátového kompozitu za různých hydrotermálních podmínek.

2. Materiály a metody

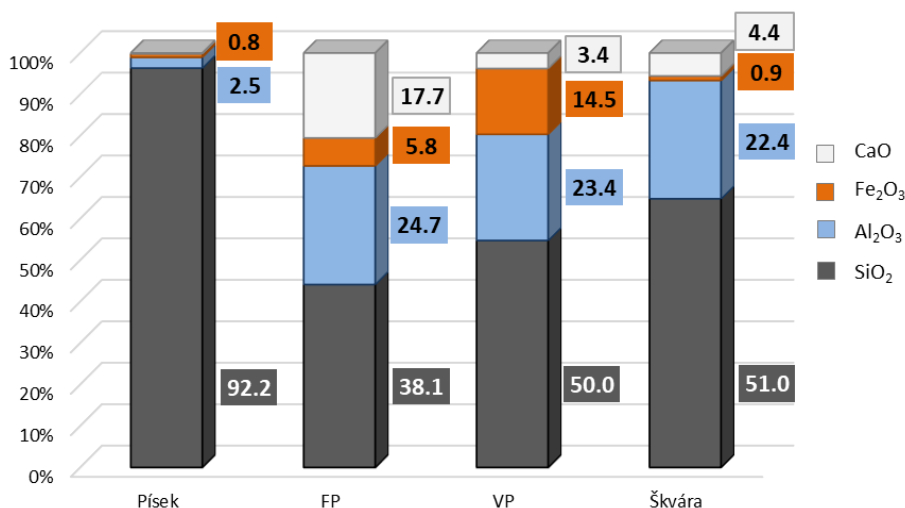
Jak bylo zmíněno v úvodu, byly vybrány tři druhotné suroviny, a to vysokoteplotní popílek (VP), fluidní popílek (FP) a škvára. Jako referenční křemičitá surovina byl použit křemičitý písek. Dalším krokem bylo stanovení základních vlastností surovin, díky kterým pak mohly

být optimalizovány receptury a vytvořeny předpoklady hydrotermálních reakcí. Poté mohly být vyrobeny zkušební vzorky, na kterých byla studována mikrostruktura.

2.1. Charakteristika vybraných surovin

Hlavním kritériem výběru surovin byl obsah SiO_2 , který byl v druhotných surovinách obsažen v amorfni formě. Na křemičitých složkách bylo stanoveno chemické složení (Obrázek 1), na základě toho, mohly být navrženy receptury. Konkrétně se jedná o obsah SiO_2 a CaO pro výpočet receptur tak, aby byl zachován stanovený molární poměr C/S 0,73. Dále byl stanoven měrný povrch surovin, který by se měl blížit referenčnímu křemičitému písku. Suroviny byly popřípadě upraveny zdrobněním na požadovanou hodnotu měrného povrchu. Také byla stanovena objemová hmotnost a nasákavost surovin.

Pro stanovení měrné hmotnosti byl použit héliový piknometr AccuPyc II 1340 Pycnometer. Měrný povrch surovin byl stanoven permeabilní metodou dle Blaina v souladu s ČSN EN 196-6. Nasákavost byla stanovena jako rozdíl 24 hodin nasáklého materiálu a suchého materiálu.



Obrázek 1.: Zastoupení vybraných oxidů v křemičitých surovinách

2.2. Návrh receptur

Vzhledem k tomu, že se jedná o základní výzkum, sloužící pro získání informací využitelných při optimalizaci reálných receptur autoklávovaného pórobetonu, byly míchány vždy jen dvě složky. Jednalo se tak o 100% náhradu písku druhotnou surovinou. Tímto byl vyloučen vliv ostatních složek, které se v reálných recepturách pórobetonu nachází, a zároveň byl vyloučen vliv různých kombinací náhrad. Z tohoto důvodu, a také z důvodu absence pórové struktury, bude výsledný produkt označen jako vápeno-silikátový kompozit. Poměr surovin byl vypočten se zachováním molárního poměru C/S 0,73. Výsledný poměr surovin je uveden v Tabulce 1.

Tabulka 1.: Použitý poměr vápna a křemičité složky

Surovina	Písek	FP	VP	Škvára
Vápno [%]	40,8	22,0	27,8	27,4
Křemičitá surovina [%]	59,2	78,0	72,2	72,6

2.3. Příprava vzorků

Vápno a křemičitá složka byly po pečlivé suché homogenizaci vymíchány s vodou do konzistence tekuté kaše. Množství vody se pohybovalo v rozmezí $w = 0,57$. Výjimkou byla receptura s fluidním popínkem, kde bylo zapotřebí navýšit vodní součinitel na $w = 0,77$. Posléze byla kaše nalita do forem pro přípravu vzorků o velikosti 20×20×100 mm. Po vyjmutí z formy byly vzorky ponechány v laboratorních podmínkách po dobu 24 hodin. Poté byly vystaveny hydrotermálním podmínkám při teplotě 170 °C a 190 °C. Délka hydrotermální výdrže byla 4, 8 a 16 hodin. Teplota autoklávování a délka hydrotermální výdrže vychází z rozpustnosti oxidu křemičitého a tvorby tobermoritu.

Pro vytvoření hydrotermálních podmínek byly využity malé autoklávovací kapsle, které se skládaly z teflonové vložky a ocelového obalu. Do teflonové vložky byl uložen vždy jeden vzorek. Vzorek byl postaven na distanční podložku, pod kterou bylo nalito množství vody o 10 % objemu vložky. Vzorek nesměl být v kontaktu s vodní hladinou. Poté se kapsle pevně uzavřela a zajistila proti uvolnění tlaku. Autoklávovací kapsle byly vloženy do sušárny pro zajištění potřebné teploty a délky působení. Těsnost kapslí byla ověřena úbytkem hmotnosti před a po autoklávování, kdy nedošlo k žádnému poklesu hmotnosti.

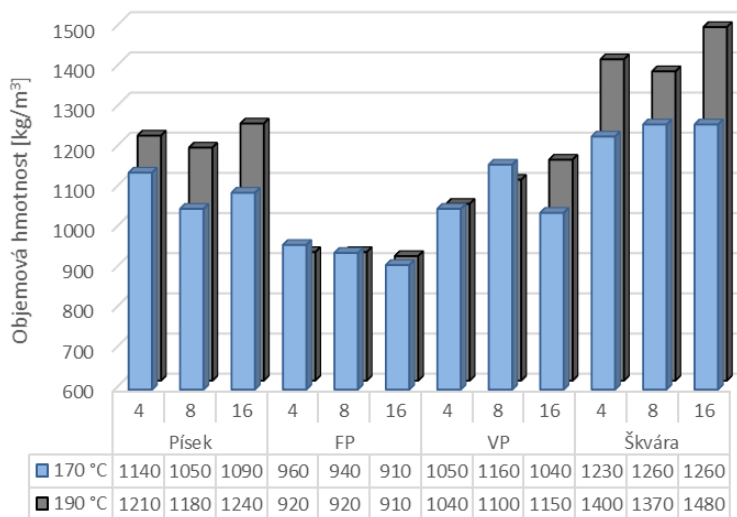
Po ukončení autoklávování byly vzorky vyjmuty z autoklávovacích kapslí a uloženy do sušárny při teplotě 40 °C až do ustálení hmotnosti. Pro přípravu na studii mikrostruktury bylo nutné nejprve vzorky zbavit okrajů, a zbylá jádra vzorků rozemlet ve vibračním mlýně. Takto předpřipravený prášek byl proset sítím o velikosti ok 0,5 mm. Zbytek na síti byl opět rozemlet. Prášek byl poté rozemlet na velikost zrna maximálně 20 μm pomocí XRD-mlýnu McCorne v roztoku isopropanolu. Po vysušení vzniklé suspenze mohly být vzorky naneseny na nosiče XRD přístroje Empyrean Panalitical. Výstupem byly XRD diagramy. Tato studie byla podpořena snímky ze skenovací elektronové mikroskopie.

3. Výsledky a diskuze

Vliv druhotných surovin na tvorbu tobermoritu byl sledován pomocí studie mikrostruktury, doplněné o poznatky fyzikálně-mechanických vlastností. Je potřeba podotknout, že se jednalo o vápeno-silikátové kompozity, sloužící jako elementární vzorky, nikoli o normové funkční vzorky. Proto hodnoty fyzikálně-mechanických vlastností nelze brát jako dogma, ale slouží pouze pro potvrzení, nebo vyvrácení předpokladů.

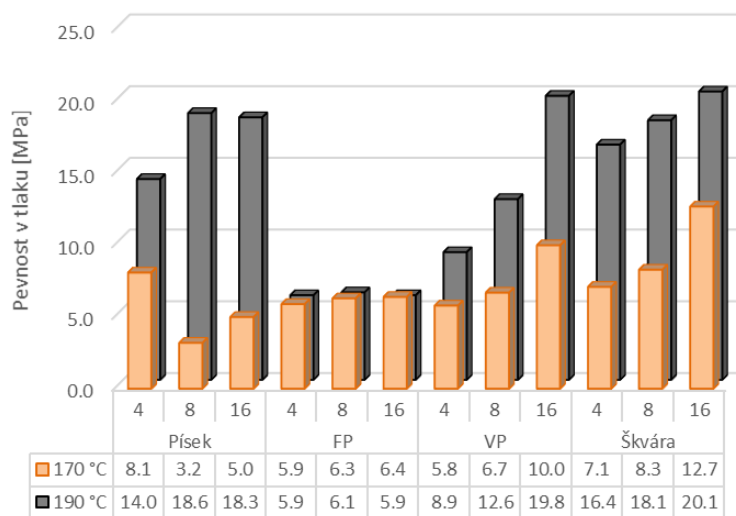
3.1. Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Nejprve byla na vzorcích stanovena objemová hmotnost. Byl sledován, jak vliv surovin, tak vliv režimu autoklávování na objemovou hmotnost.



Obrázek 2.: Objemová hmotnost vzorků

Z výsledků je patrné, že nejnižší objemové hmotnosti dosahovaly vzorky s fluidním popílkem. Hodnoty jsou téměř konstantní bez vlivu doby nebo teploty autoklávování. Při teplotě 170 °C je patrný náznak poklesu objemové hmotnosti s rostoucí délkou hydrotermální výdrže, ale jedná se o pokles v řádech desítek kg/m³ a proto se dá považovat za zanedbatelný. Naproti tomu, vzorky se škvárou dosahovaly jednoznačně nejvyšších hodnot objemové hmotnosti, zejména pak při 190 °C a délce hydrotermální výdrže 16 hodin. Je pravděpodobné, že došlo k vlivem rozpustnosti amorfního křemene k vyplnění mikropórů CSH fázemi, čímž se stala struktura hutnější.

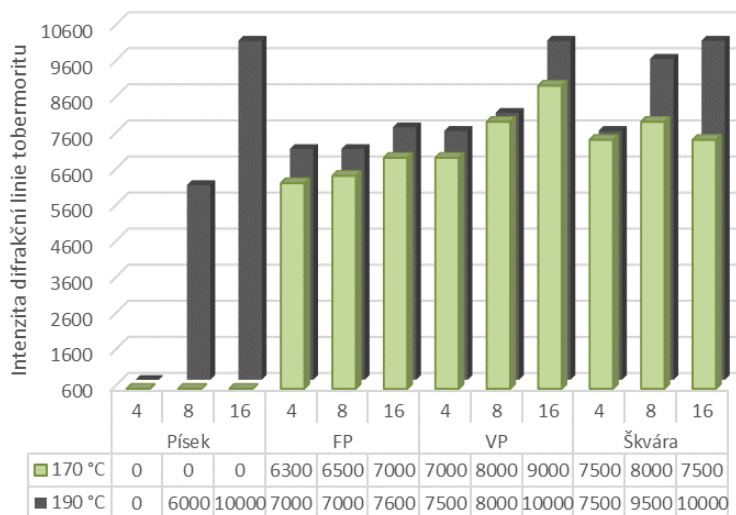


Obrázek 3.: Pevnost v tlaku vzorků

Podobně jako u hodnot objemových hmotností vzorků, byly zaznamenány nízké a konstantní hodnoty pevnosti v tlaku u vzorků s fluidním popílkem. Z výsledků vychází najevo, že při 100% náhradě má fluidní popílek negativní dopad na pevnosti v tlaku i při teplotě 190 °C bez vlivu doby autoklávování. Toto zjištění je v souladu s Kurama a kol. [3]. Nejvyšší nárůst pevnosti v tlaku byl zaznamenán u referenčního vzorku při 8 hodinách autoklávování. Zde hodnota pevnosti v tlaku vzrostla o 80 % při zvýšení teploty ze 170 °C na 190 °C. Je to dáno právě rozpustností krystalického křemene, kdy je teplota 170 °C nedostačující pro tvorbu CSH fází. Nejblíže hodnotami pevností v tlaku referenčním vzorkům, jsou vzorky se škvárou. Ty dosahovaly velmi podobných hodnot, s konstantním nárůstem při prodlužování doby autoklávování při 190 °C. Zajímavého výsledku dosáhl i vzorek s vysokoteplotním popílkem při 16 hodinách autoklávování a teplotou 190 °C, kdy se rovnal opět referenčnímu vzorku. Ovšem z ekonomického hlediska by byla doba 16 hodin autoklávování neekonomická, a tak lze říci, že referenční hodnoty dosáhl pouze vzorek se škvárou.

3.2. Mikrostruktura

Pro studium mikrostruktury v této fázi základního výzkumu byl brán zřetel na intenzitu difrakční linie tobermoritu, popřípadě křemene a portlanditu, jakožto kvalitativní zhodnocení vývoje. Výsledky z XRD analýzy byly doplněny o poznatky se skenovací elektronové mikroskopie.



Obrázek 4.: Intenzita difrakční linie tobermoritu ve vzorcích dle XRD analýzy

Vzorek s pískem, autoklávovaný při 170 °C, dle předpokladu nevykázal přítomnost tobermoritu. Teplota byla příliš nízká na rozpuštění krystalických zrn křemene. Ovšem při 190 °C dosahoval vzorek s pískem při 16 hodinách autoklávování vysoké intenzity difrakční linie tobermoritu. Teplota i doba autoklávování poskytla prostor pro tvorbu dlouhých silných krystalů tobermoritu. Zároveň docházelo ke snižování difrakční linie obsaženého křemene a portlanditu, minerály se rozpouštěly právě ve prospěch tvorby tobermoritu.

Co se týče fluidního popílku, tak jako ve fyzikálně-mechanických vlastnostech, tak i zde se zdá být poměrně stabilní, čili neproměnlivou surovinou v závislosti na vlivu autoklávovacího

režimu. Intenzity difrakční linie tobermoritu jsou jen o něco málo vyšší teplotě při 190 °, než při 170 °C. Přesto je vidět, stejně jako u ostatních druhotných surovin, že teplota 170 °C je pro rozpustnost amorfni fáze oxidu křemičitého dostačující. Zajímavé výsledky ovšem vykázal vzorek se škvárou. Na rozdíl od písku a vysokoteplotního popílku, kdy jsou intenzity difrakční linie tobermoritu nejvyšší při 16 hodinách, je ve vzorku se škvárou téměř stejně vysoká intenzita difrakční linie tobermoritu již při 8 hodinách autoklávování (porovnáváno při 190 °C). Je pravděpodobné, že obsah síranů ve škváře podpořil vývoj tobermoritu. Dle SEM analýzy krystaly tobermoritu měly morfologii podobnou delším silným plátům, stále ještě připomínající strukturu zvanou „house of cards“. Dle Chucholowski a kol. [5] je právě tato struktura příčinou vyšších mechanických pevností výsledného produktu, než struktura tenkých jehliček, jak to bylo doposud obecně prezentováno.

Pokud jsou porovnány hodnoty intenzity difrakční linie tobermoritu s hodnotami dosažených pevností v tlaku, lze si všimnout jisté závislosti hodnot pevností v tlaku na intenzitě difrakční linie tobermoritu. Referenční vzorek prokazuje závislost pevnosti v tlaku na teplotě, tedy na rozpustnosti krystalického křemene a tím i na tvorbě tobermoritu v mikrostrukturu. Při 4 hodinách autoklávování, kdy nebyl při 170 °C detekován tobermorit, sice byla dosažena vyšší pevnost v tlaku než při 8 hodinách, ale to se dá přisoudit funkci nerozpuštěného písku jakožto plniva a nikoli pojiva. Dále je patrné, že s rostoucí intenzitou tobermoritu při 190 °C vzrůstala podobně i pevnost v tlaku vzorků. Viditelné je to u vzorku s vysokoteplotním popílkem, škvárou a defacto i u vzorku s fluidním popílkem.

3.3. Shrnutí

Při celkovém srovnání použitých surovin bylo zjištěno že, fluidní popílek může snižovat objemovou hmotnost vápenosilikátového kompozitu, ovšem plná náhrada má negativní dopad na mechanické vlastnosti. Vysokoteplotní popílek je řadu let ozkoušená surovina, a při době delší než 8 hodin autoklávování při teplotě 190 °C může zachovávat pevnost v tlaku srovnatelnou s pískovým pórobetonem. A v poslední řadě bylo zjištěno, že vzorky se škvárou vykazovaly nejkvalitnější mikrostrukturu, což se také odrazilo na pevnosti v tlaku i na objemové hmotnosti. Vyšší hodnota objemové hmotnosti se dá brát jako negativní zjištění, ale vzhledem k tomu, že se jedná o základní vápeno-silikátové kompozity bez pórové struktury, nelze vyvodit jednoznačné závěry, zda by měla škvára negativní dopad i na objemovou hmotnost autoklávovaného pórobetonu.

4. Závěr

V příspěvku byly porovnány tři různé druhy popelovin, a to vysokoteplotní popílek, fluidní popílek a škvára a jejich vliv na mikrostrukturu a fyzikálně-mechanické vlastnosti vápenosilikátového kompozitu. Ze zjištěných údajů a s přihlédnutím na režim autoklávování 8 hodin při teplotě 190 °C vyplývá jako nejzajímavější surovina škvára. Tato může mít ve výrobě autoklávovaného pórobetonu slibný potenciál. Její příměs by mohla podpořit tvorbu tobermoritu v mikrostrukturu při zachování pevností v tlaku. Je ovšem zapotřebí provést ještě řadu navazujících výzkumů, a věnovat pozornost například vlivu různého dávkování.

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován v rámci projektu FV10284 „Pokročilá technologie pískového pórobetonu s podílem druhotných surovin a efektivnějším využitím přírodních zdrojů“ a dále byl financován v rámci projektu FAST-J-18-5435 „Ověření různých typů křemičitých surovin pro syntézu tobermoritu ve vápenosilikátových kompozitech“.

Literatura

- [1] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R.; ŠEBESTOVÁ, P.: Options for the implementation of new secondary raw materials in autoclaved aerated concrete. In *ICAAC - 6th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete*. ce/papers. Berlin: Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co., 2018. p. 431-437. ISSN: 2509-7075.
- [2] ŠEBESTOVÁ, P.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R.: Vliv druhotných surovin na tvorbu struktury a fyzikálních vlastností pórobetonu. In *Sborník příspěvků*. Brno: 2019. s. 514-519. ISBN: 978-80-86433-71-4.
- [3] KURAMA, H.; TOPÇU, İ.B.; KARAKURT, C.: Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2009, 209(2), 767-773. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.02.044. ISSN 09240136
- [4] CHEN, X.; GAO, J.; YAN, Y.; LIU, Y.: Investigation of expansion properties of cement paste with circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, 157, 1154-1162. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.159. ISSN 09500618
- [5] BAYER, P.: Vliv popílku na vlastnosti cementových malt. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 70 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
- [6] SMARZEWSKI, P.; BARNAT-HUNEK, D.; BARNAT-HUNEK, P.: Mechanical and durability related properties of high performance concrete made with coal cinder and waste foundry sand. *Construction and Building Materials* [online]. 2016, 121, 9-17. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.148. ISSN 09500618
- [7] CHUCHOLOWSKI, C.; HOLGER, M.; THIENEL, K.: Improving the recyclability, environmental compatibility, and CO₂ balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulfate carrier and cement with calcined clays. *Ce/papers* [online]. 2018, 2(4), 503-512. DOI: 10.1002/cepa.846. ISSN 25097075
- [8] HARTMANN, A.: Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung. 2004. Disertační práce. Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover. Vedoucí práce Prof. Dr. J.-Ch. Buhl.
- [9] YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S.; MACKENZIE, K.J.D.: Synthesis of 11Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International* [online]. 2010, 36(1), 203-209. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.004. ISSN 02728842.

[10] L'HÔPITAL, E.; LOTHENBACH, B.; KULIK, D.A.; SCRIVENER, K.: Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2016, 85, 111-121. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.01.014. ISSN 00088846

KŘEMIČITÉ POPÍLKY PO DENITRIFIKACI S CEMENTÁRENSKÝMI ODPRAŠKY JAKO SOUČÁST HYDRAULICKÉHO SILNIČNÍHO POJIVA

SILICEOUS FLY ASH AFTER DENITRIFICATION WITH CEMENT KILN DUSTS AS A PART OF HYDRAULIC ROAD BINDER

František Kresta

SG Geotechnika a.s., pracoviště Ostrava

Abstract

Fly ash is a secondary material with long tradition of utilisation in Czech republic. Besides its applications as fill there are attempts to prepare a new hydraulic road binder with fly ash. In 2018 laboratory tests to analyse possibility of soil treatment by fly ash after denitrification by the SNCR method with content of ammonium ions up to 100 ppm and cement kiln dust (CKD) mixtures were carried out.

Increasing of CBR values of silty clays (CI) treated by mixtures of fly ash and CKD was observed with positive effect of CKD. Higher was the CKD content; higher was the CBR just in case of 3% of mixture.

However, any mixture of fly ash and CKD does not fulfil demands of European standards for hydraulic road binders from the unconfined compressive strength point of view. Therefore, the new binder was prepared by mixing of 60% of fly ash after SNCR, 30% of Portland clinker and 10% of CKD. This binder was classified in the class N2 for normally hardening hydraulic road binders (EN 13282-2). This binder will be in 2019 tested in trail tests in the field.

1. Úvod

Popílký jsou velmi rozšířenou druhotnou surovinou a jejich použití v dopravních stavbách má v České republice dlouhou tradici. Vedle aplikací popílků jako sypaniny se objevují snahy o zvýšení jejich přidané hodnoty, kdy budou součástí hydraulických silničních pojiv [3].

V roce 2018 proběhly laboratorní zkoušky pro ověření úpravy zemin směsí popílků po denitrifikaci metodou SNCR z Elektrárny Třebovice v Ostravě a cementářenských odprašků z cementárny Horné Srnie (Slovensko) [1] s cílem využít co nejvíce druhotných surovin z energetiky a výroby cementu.

Cílem bylo připravit normálně tuhnoucí hydraulické silniční pojivo a ověřit jeho možnosti v oblasti úpravy zemin.

2. Vstupní materiály a jejich vlastnosti

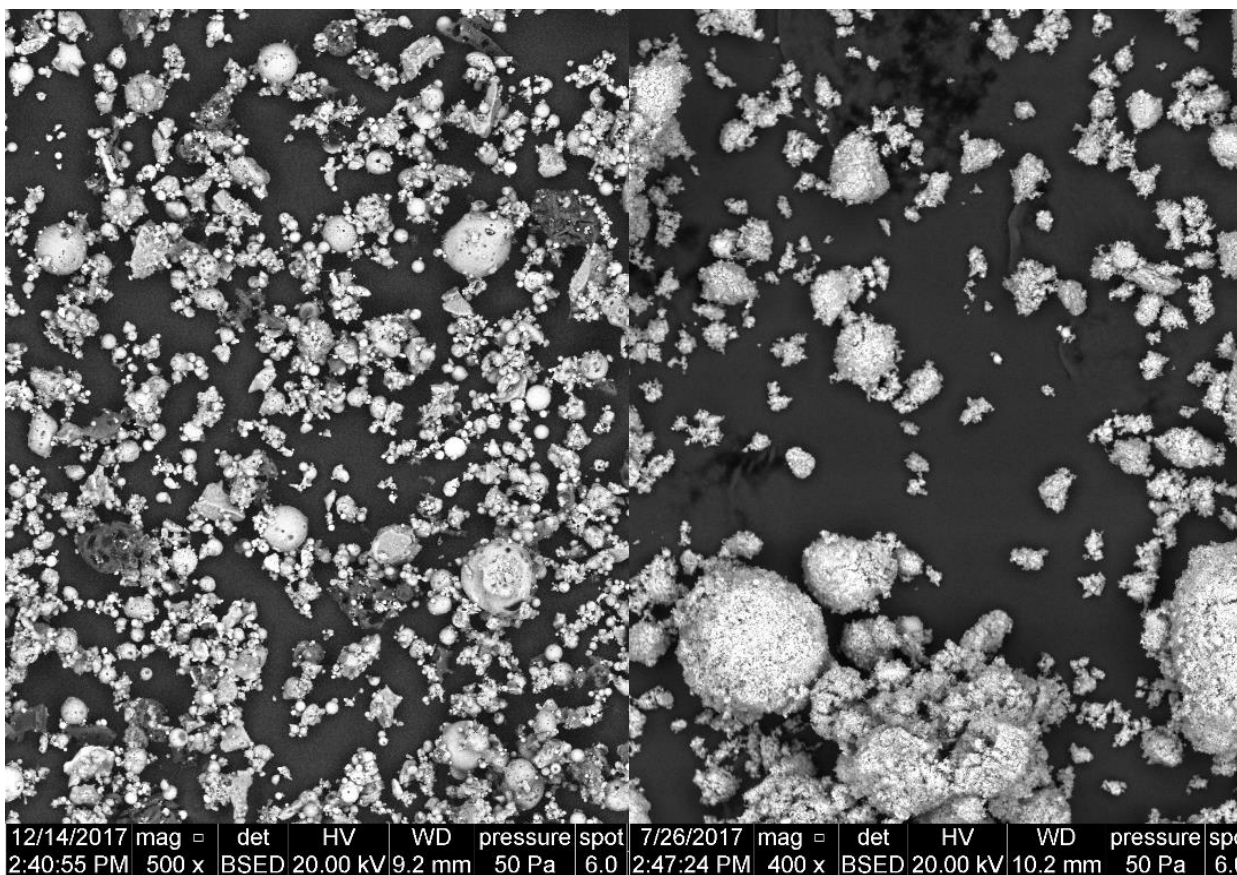
Pro ověřování možností úpravy byly zvoleny sprašové hlíny (Cl) tuhé konzistence s optimální vlhkostí $w_{opt}=16.0\%$. Hodnota okamžitého poměru únosnosti neupravených zemin byla $IBI=5.1\%$.

Křemičitý popílek po denitrifikaci metodou SNCR obsahoval max. 100 ppm amonných iontů. Jeho maximální suchá objemová hmotnost byla $\rho_{dmax}=1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a optimální vlhkost $w_{opt}=28.0\%$. Popílký byly tvořeny materiálem o velikosti zrna do 1 mm. Protože byl popílek odebrán přímo z filtrů v Elektrárně Třebovice, byl suchý. Jeho přirozená vlhkost byla $w_n=0.1\%$.

Cementářenské odprašky (*cement kiln dust*) byly rovněž suché a byly tvořeny zrny do 1 mm. Tvar zrn cementářenských odprašků byl velmi podobný tvaru zrn popílků (obrázek 1).

Byly posuzovány následující směsi popílků a odprašků

- 100% popílků po denitrifikaci metodou SNCR
- 80% popílků + 20 odprašků
- 50% popílků + 50% odprašků
- 20% popílků + 80% odprašků
- 100% odprašků.



Obrázek 1.: Zrna křemičitých popílků po denitrifikaci (zvětšeno 500x) – vlevo a zrna cementářenských odprašků (CKD) (zvětšeno 400x) - vpravo

3. Hodnoty okamžitého poměru únosnosti (IBI) a CBR

Připravené směsi popílků a odprašků byly smíseny v množstvích 3%, 5% a 7% se zemínou a byly stanoveny hodnoty IBI, CBR po 3 dnech zrání 96 hodinách sycení a CBR po 28 dnech zrání a 96 hodinách sycení. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 1 až 3.

Tabulka 1.: Výsledky zkoušek IBI po přidání směsi popílků po denitrifikaci a odprašků se zemínou (CI) pro dávkování 3%, 5% a 7% směsi

Směs	0%	3%	5%	7%
100% popílek	5,1	11,1	11,7	16,0
80% popílek + 20% CKD	5,1	12,0	15,4	20,3
50% popílek + 50% CKD	5,1	14,8	18,3	25,5
20% popílek + 80% CKD	5,1	17,4	20,7	24,7
100% CKD	5,1	16,5	21,4	21,2

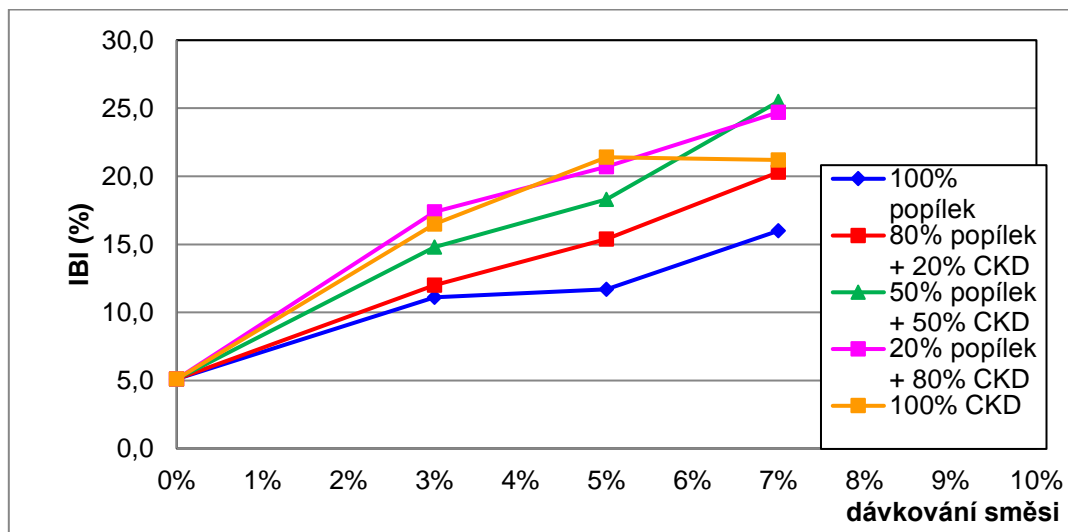
Tabulka 2.: Výsledky zkoušek CBR po přidání směsi popílků po denitrifikaci a odprašků se zemínou (CI) pro dávkování 3%, 5% a 7% směsi po 3 dnech zrání a 96 hodinách sycení

Směs	3%	5%	7%
100% popílek	10,6	15,5	16,8
80% popílek + 20% CKD	24,3	38,7	47,5
50% popílek + 50% CKD	30,7	60,3	84,8
20% popílek + 80% CKD	55,0	79,4	112,8
100% CKD	52,5	84,9	95,7

Tabulka 3.: Výsledky zkoušek CBR po přidání směsi popílků po denitrifikaci a odprašků se zemínou (CI) pro dávkování 3%, 5% a 7% směsi po 28 dnech zrání a 96 hodinách sycení

Směs	3%	5%	7%
100% popílek	14,1	18,3	23,0
80% popílek + 20% CKD	23,9	41,5	52,2
50% popílek + 50% CKD	48,7	62,8	83,6
20% popílek + 80% CKD	58,1	87,4	120,3
100% CKD	59,4	100,8	111,3

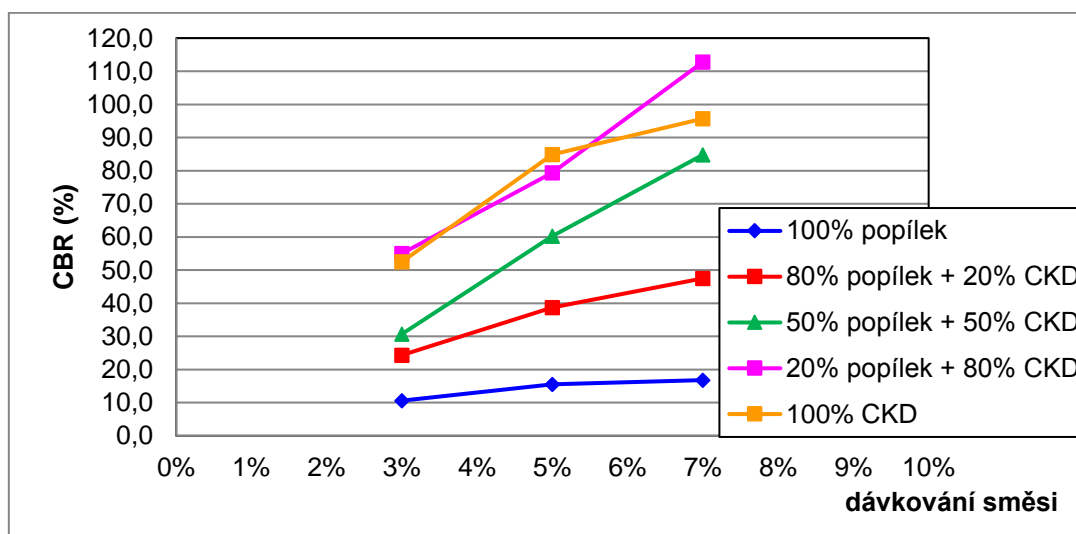
Hodnoty okamžitého poměru únosnosti (IBI) rostly s množstvím směsi popílků a odprašků a s rostoucím podílem odprašků ve směsi pro úpravu. Výjimkou byla pouze směs zemín s odpraškami, kde maximální hodnoty IBI bylo dosaženo při dávkování 5% odprašků (IBI=21.4%). Při dávkování 7% odprašků byla hodnota IBI=21.2%. Navíc při dávkování 3% odprašků bylo dosaženo nižší hodnoty IBI po smísení se zemínou než v případě, kdy byly zeminy smíseny se 3% směsí, ve které bylo 20% popílků a 80% odprašků [1]. Názorně jsou závislosti hodnoty IBI na druhu směsi a jejího dávkování prezentovány na obrázku 2.



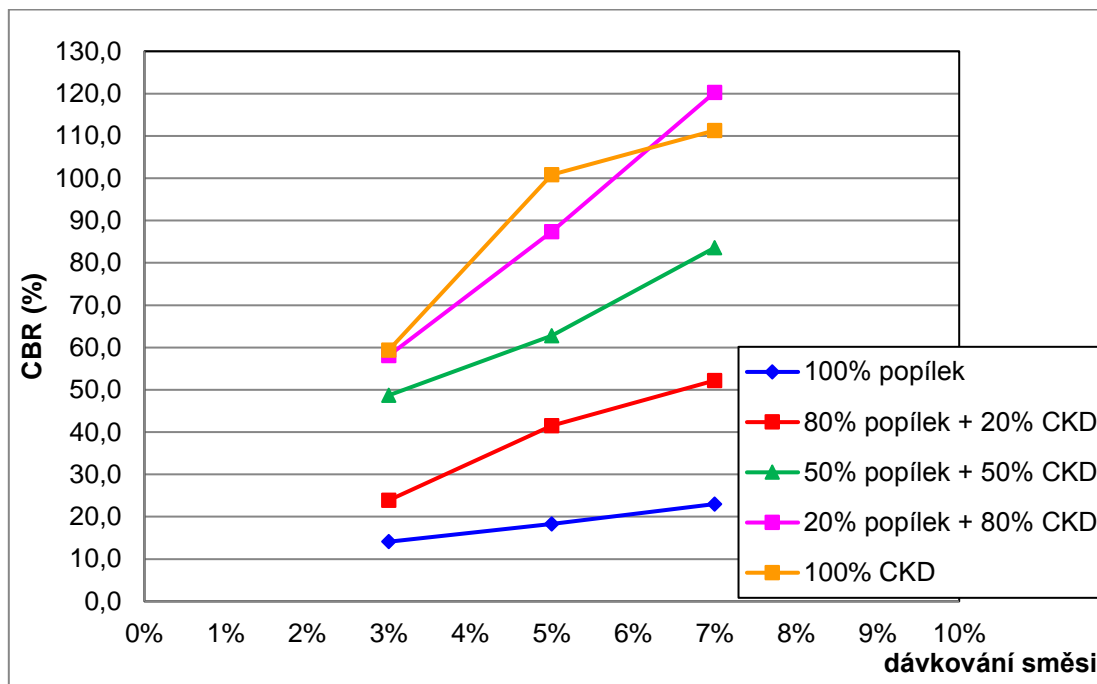
Obrázek 2.: Závislost hodnoty IBI zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD na dávkování směsí

Již při 3% dávkování všech směsí (tedy i popílků bez odprašků) se sprašovými hlínami (CI) při optimální vlhkosti byly hodnoty IBI vyšší než požadavek pro použití upravených zemin do násypu (IBI=min. 10%). Zatím nebyly provedeny zkoušky připravených směsí s převlhčenými zeminami.

Hodnoty CBR po 3 dnech zrání a 96 hodinách sycení i po 28 dnech zrání a 96 hodinách sycení pro jednotlivé směsi jsou prezentovány na obrázcích 3 a 4. Byl zaznamenán stejný trend jako u hodnot okamžitého poměru únosnosti, kdy s rostoucím množstvím odprašků ve směsi a s vyšším dávkováním směsí rostly i hodnoty CBR. Stejně jako u hodnot okamžitého poměru únosnosti byla při dávkování 7% odprašků změřena nižší hodnota CBR než v případě směsi 80% odprašků a 20% popílků.

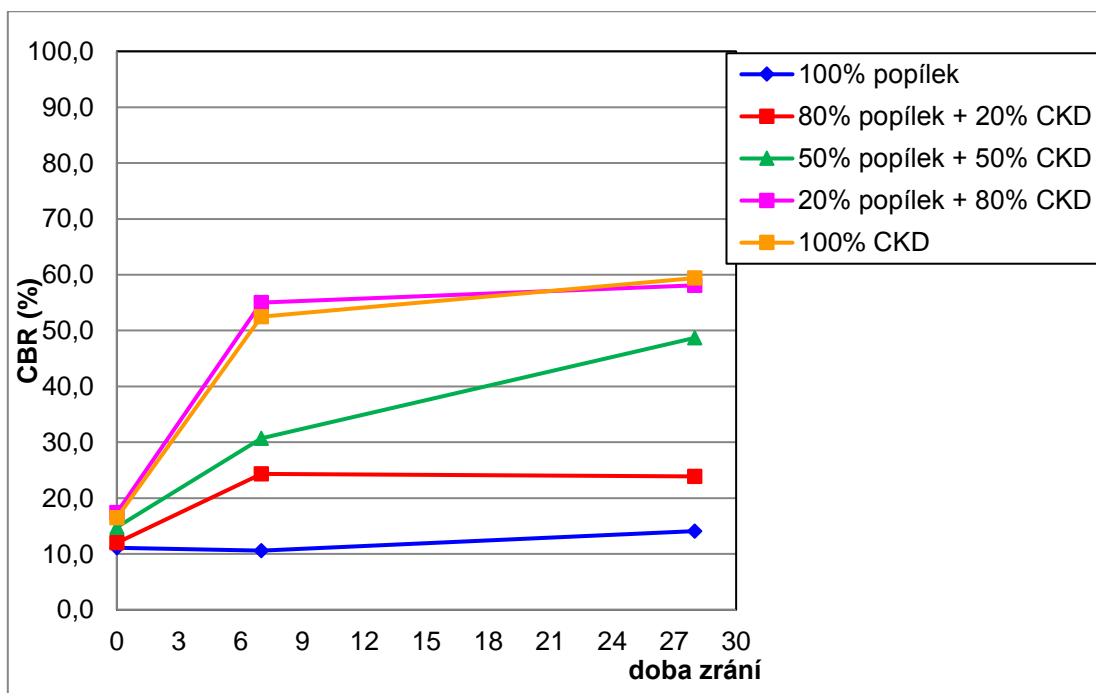


Obrázek 3.: Závislost hodnoty CBR po 3 dnech zrání a 96 hodinách sycení zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD na dávkování směsí

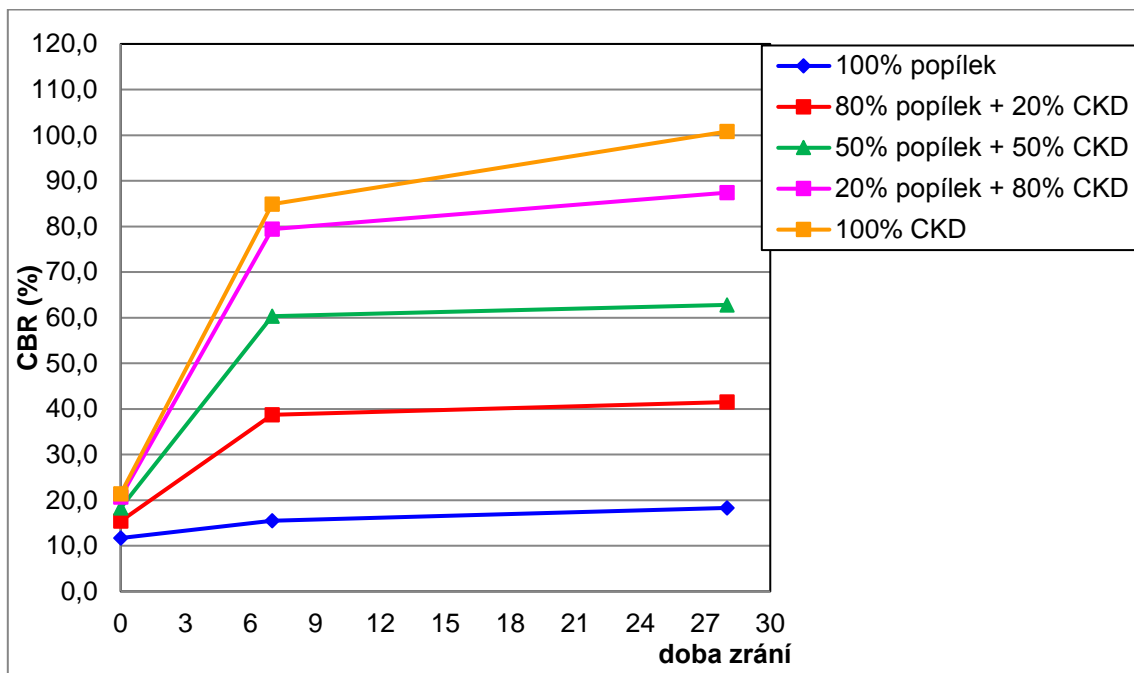


Obrázek 4.: Závislost hodnoty CBR po 28 dnech zrání a 96 hodinách sycení zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD na dávkování směsí

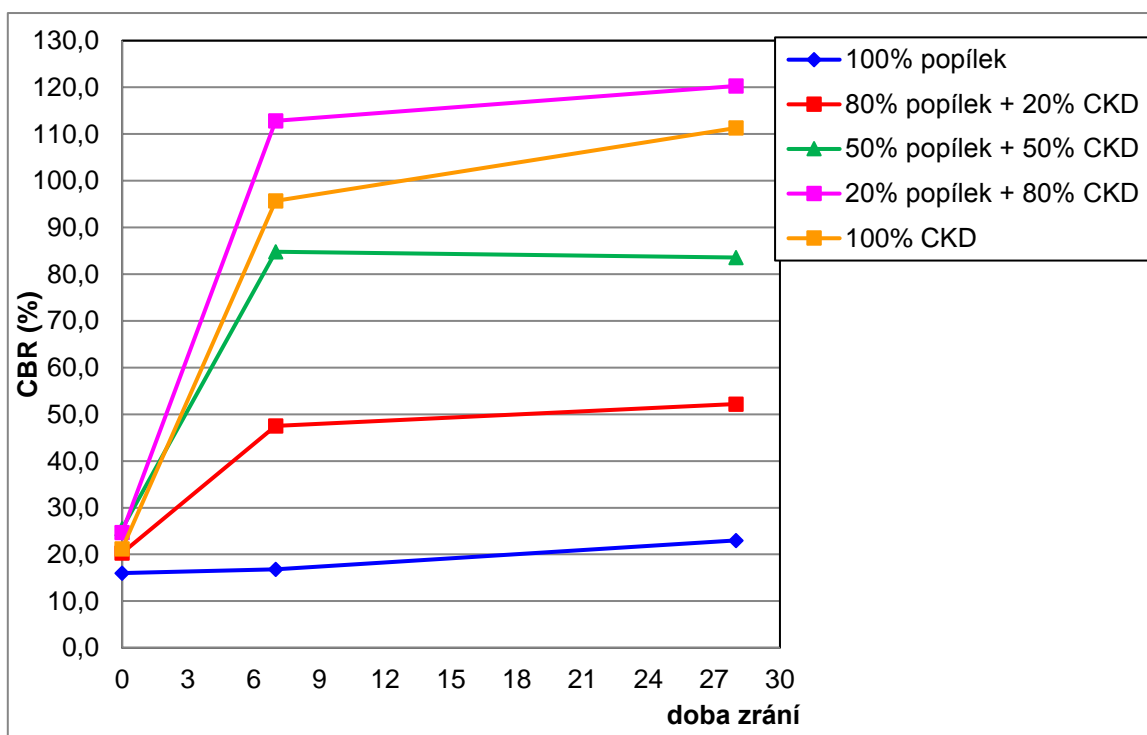
Vývoj v čase pro jednotlivá dávkování směsí popílku a cementárenských odprašků je uveden na obrázcích 5 až 7.



Obrázek 5.: Vývoj hodnoty CBR zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD v čase pro 3% směsí



Obrázek 6.: Vývoj hodnoty CBR zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD v čase pro 5% směsi



Obrázek 7.: Vývoj hodnoty CBR zeminy (CI) se směsí popílku po SNCR a CKD v čase pro 7% směsi

Vyjma dávkování 3% směsi 50% popílků a 50% odprašků, kdy byl zaznamenán mezi hodnotami CBR po 3 dnech zrání a 28 dnech zrání nárůst, u všech ostatních směsí již nebyl nárůst po 28 dnech zrání tak výrazný.

Směs zeminy s popínkem bez příměsi odprašků dosáhla minimální požadované hodnoty CBR pro upravené zeminy v aktivní zóně (CBR=min. 15%) teprve při dávkování 5% a 7%.

Zjištěné závislosti platí pro úpravu sprašových hlín s optimální vlhkostí. Zatím nebyly provedeny zkoušky na převlhčených zeminách.

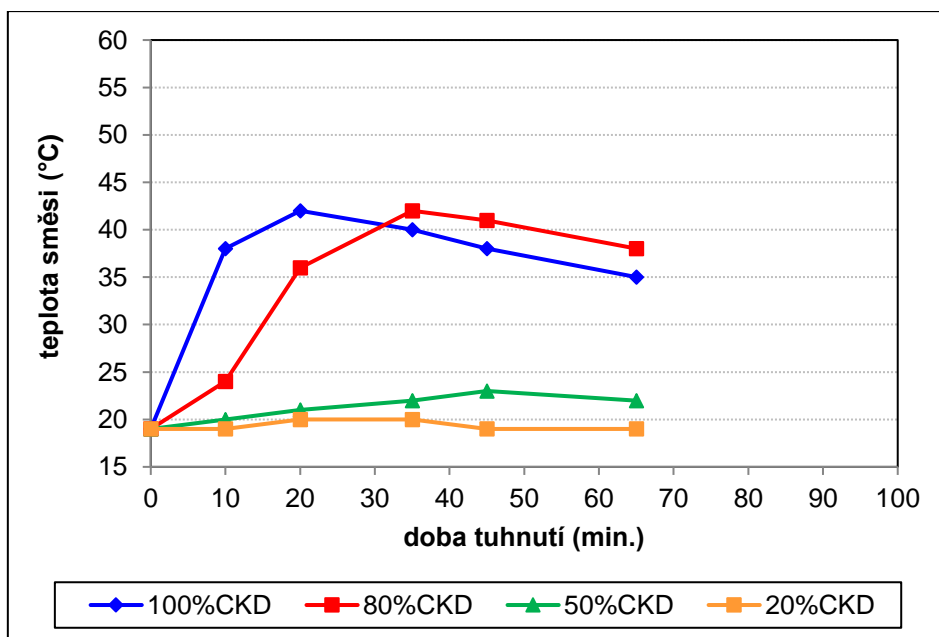
I přesto byl potvrzen pozitivní vliv cementářenských odprašků ve směsi. Na druhou stranu úprava zemin pouze těmito odprašky nebyla tak účinná jako u směsi s podílem alespoň 20% popílků [22].

4. Pucolanita směsí popílků a odprašků

Křemičité popílký po denitrifikaci nevykazovaly téměř žádnou pucolanitu. Pucolanita byla stanovena podle upravené Chapellovy zkoušky, která spočívá v kvantifikaci množství fixovaného hydroxidu vápenatého na pucolánovém materiálu na základě použitého objemu kyseliny chlorovodíkové při titraci. Bylo indikováno 377.55 mg fixovaného hydroxidu vápenatého, z čehož vyplývá, že popílek nevykazuje výraznější pucolánové vlastnosti a slouží pouze jako jemné plnivo [1], [4].

Pro další výzkum byly proto vybrány směsi tvořené 50% popílků po denitrifikaci metodou SNCR a 50% cementářenských odprašků a 80% popílků po denitrifikaci metodou SNCR a 20% cementářenských odprašků.

U zkoušených směsí se nepodařilo provést požadované zkoušky pro hydraulická silniční pojiva, kam by logicky navržené směsi mohly patřit. Směsi s obsahem 60-100% odprašků (CKD) se vyznačovaly rychlým tuhnutím do 90 minut bez nárůstu pevnosti. Docházelo pouze k vysušení směsi [1].



Obrázek 8.: Vývoj teploty směsi popílků a odprašků v čase

Tabulka 4.: Pevnost v prostém tlaku připravených směsí popílku po denitrifikaci a cementářenských odprašků

Pevnost v tlaku (MPa)			
Vzorek	7 dní	28 dní	56 dní
CKD nové	2,6	< 2	-
10PP/90CKD	-	< 1,5	-
20PP/80CKD	-	< 1,5	-
30PP/70CKD	-	< 1,5	-
40PP/60CKD	-	1,50	1,70
50PP/50CKD	< 1	3,00	3,70
60PP/40CKD	< 1	3,35	4,30
70PP/30CKD	< 1,5	3,70	5,20
80PP/20CKD	-	3,70	4,20
90PP/10CKD	-	2,30	2,75
100PP	-	-	-

Pevnosti pod 1.5 MPa nebylo možné změřit, docházelo k rychlému drobení a rozpadu vzorku pod minimálním tlakem (i v ruce). Minimální požadavek normy pro normálně tvrdnoucí hydraulická silniční pojiva (ČSN EN 13282-2) je 2.5 MPa po 56 dnech tuhnutí [6], pro rychle tvrdnoucí pojiva dle ČSN EN 13282-1 pak minimálně 12.5 MPa po 28 dnech tuhnutí [5].



Obrázek 9.: Těleso směsi tvořené 80% popílku po denitrifikaci SNCR a 20% cementářenských odprašků (CKD)

Příčinou byla především jemnost mletí, kdy zbytek na síti 0.09 mm byl u většiny směsí vyšší než požadavek norem pro hydraulická silniční pojiva (max. 15%) (tabulka 5)

Tabulka 5.: Výsledek prosévací zkoušky pro vybrané směsi

Prosévací zkouška		
Vzorek	Zbytek na síti 0,09 mm (g)	(%)
100% CKD	14,8	59,2
100% popílku po SNCR	3,9	15,6
50% popílku po SNCR +50% CKD	10,7	42,8
80% popílku po SNCR +20% CKD	6,6	26,4
60PP/30CEM/10CKD	3,7	14,8
70PP/20CEM/10CKD	4,2	16,8
80PP/10CEM/10CKD	4,9	19,6

Cementářenské odprašky obsahovaly vysoký podíl chloridů, docházelo ke shlukování a vytváření kuliček (obrázek 10).



Obrázek 10.: Vytváření "kuliček" z cementářenských odprašků

5. Závěry a doporučení

Výsledky výzkumu prokázaly možnosti použití směsi popílků po denitrifikaci s obsahem amonných iontů do 100 ppm ve směsi s cementářenskými odpraškami při úpravě zemin. Při dávkování směsi tvořené 80% popílků a 20% CKD bylo dosaženo při úpravě jílu se střední plasticitou s vlhkostí blížíící se vlhkosti optimální hodnot CBR vyšších než 15% (požadavek na minimální hodnotu upravených zemin v aktivní zóně pozemních komunikací) [7].

S rostoucím podílem cementářenských odprašků stoupala i výsledná hodnota CBR ve směsi se zeminami.

Velmi nadějná byla směs tvořená 80% popílků a 20% cementářenských odprašků. Bohužel, tato směs, ani směsi 50% popílků a 50% odprašků nesplňovaly požadavky norem pro hydraulická silniční pojiva, třebaže bylo dosaženo požadovaného nárůstu pevnosti zemin upravených těmito směsmi.

V dalším výzkumu byl proto k popílku po denitrifikaci a odpraškům přidáván portlandský slínek CEM I 42.5N, který zajistil dostatečnou jemnost výsledné směsi a proveditelnost zkoušek.

Směs 60% popílku, 30% slínku a 10% odprašků vykazovala pevnost v prostém tlaku po 56 dnech 14.5 MPa, s objemovou stálostí 1 mm a počátkem tuhnutí 175 minut a bylo možné zařadit tuto směs mezi normálně tuhnoucí pojiva třídy N2 [6].

Takto připravené pojivo bude v roce 2019 ověřováno v poloprovozních zkouškách s použitím stavební mechanizace.

Literatura

- [1] Bulíková L. – Kresta F.: Hydraulické cestné spojivo s vysokým podielom popolčeka po denitrifikácii. Sborník 25. Betonářské dny. 2018.
- [2] Kresta F.: Úprava zemin směsmi popílků a odprašků z výroby vápna a cementu, Popílký ve stavebnictví, 2017, Brno, ISBN 978-80-214-5498-9.
- [3] Kresta F.: Popílký po denitrifikaci metodou SNCR a jejich použití v zemních pracích, Silniční obzor, roč. 79, č.1, leden 2018, str. 3-6, ISSN 0322-7154.
- [4] ČSN EN 196-3 Metody zkoušení cementu - Část 3: Stanovení doby tuhnutí a objemové stálosti
- [5] ČSN EN 13282-1 Hydraulická silniční pojiva - Část 1: Rychle tuhnoucí hydraulická silniční pojiva – Složení, specifikace a kritéria shody
- [6] ČSN EN 13282-2 Hydraulická silniční pojiva - Část 2: Normálně tuhnoucí hydraulická silniční pojiva – Složení, specifikace a kritéria shody
- [7] ČSN 73 6133 Návrh a provádění zemního tělesa pozemních komunikací

Kontakt

Doc. RNDr. FRANTIŠEK KRESTA, Ph.D., e-mail: frantisek.kresta@geotechnika.cz, SG Geotechnika a.s., pracoviště Ostrava, 28.října 150, 02 00 Ostrava – Moravská Ostrava, tel./fax +420-597577677, MT: +420-602342896,

PÓROBETON Z POPÍLKU PO SELEKTIVNÍ NEKATALYTICKÉ REDUKCI

AUTOCLAVED AERATED CONCRETE BASED ON FLY ASH AFTER SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION

Matěj Lédl¹, Lucie Galvánková², Rostislav Drochytka¹

¹Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební,
Vysoké učení technické v Brně

²Ústav chemie materiálů, Fakulta chemická,
Vysoké učení technické v Brně

Anotace:

Článek se věnuje konzistenci čerstvé směsi, fyzikálním a mechanickým vlastnostem autoklávovaného pórobetonu, vlivu amoniaku na tvorbu tobermoritu, zbytkovému obsahu amoniaku a možnosti omezení úniku amoniaku z čerstvé směsi při míchání pomocí ošetření popílku taninem.

Annotation:

This paper is focused on the consistency of fresh slurry, physical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete as well as on the residual content of ammonia and possibility of reduction of leakage of ammonia from the fresh slurry during the mixing process utilizing a tannin treatment of fly ash.

Klíčová slova:

Pórobeton, popílek, selektivní nekatalytická redukce, tobermorit, amoniak, tanin

Keywords:

Autoclaved aerated concrete, selective non-catalytic reduction, tobermorite, ammonia, tannin

1. Úvod

Aby se snížil obsah oxidů dusíku, obecně označovaných jako NO_x včetně oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO₂), byla v rámci Evropské unie zavedena přísná legislativa [1-4], která platí v České republice od roku 2016 a platí pro spalovací zařízení, jako jsou například uhelné elektrárny [5]. Přijatá technologická opatření zahrnují použití močoviny [6] nebo vstřikování čpavkové vody do kouřových plynů v systémech selektivní katalytické (SCR) a nekatalytické redukce (SNCR), které způsobují kontaminaci úletového popílku, vznikajícího při spalování, množstvím amoniaku ve formě NH₄HSO₄ či (NH₄)₂SO₄ [7].

Technologie „šedého“ pórobetonu (PB) využívala popílků jako zdroj oxidu křemičitého (SiO₂) ve velkých objemech (až do 80 % hmotnosti suchých složek), ale díky silnému zápachu toxického amoniaku uvolněného během výrobního procesu se popílek stal nežádoucím pro výrobu pórobetonu, což má velký dopad na životní prostředí, jelikož velké objemy popílku musí být využity jiným způsobem nebo musí být nákladně uloženy na skládku a místo toho musí být použit přírodní písek. Mechanismus uvolňování amoniaku je vyjádřen v rovnici 1.



V pórobetonu je hlavním nositelem pevnosti minerál tobermorit. Tento minerál vzniká reakcí oxidů křemíku a vápníku v hydrotermálních podmínkách (174-193 ° C a 0,8-1,3 MPa v přítomnosti nasycené vodní páry) při ideálním molárním poměru CaO/SiO₂ = 0,8-1,0. Patří do skupiny hydratovaných křemičitanů vápenatých s chemickým vzorcem Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂.4H₂O. Jako zdroj CaO nezbytný pro reakci se obvykle používá vápno a portlandský cement a jako zdroj SiO₂ křemičitý písek, popílek apod. Hliníkový prášek je většinou používán jako činidlo vytvářející lehkou pórovitou strukturu. Když se všechny práškovité složky smísí s vodou, vytvoří se první produkty hydratace za atmosférických podmínek. Při aplikaci specifických hydrotermálních podmínek mají podle rovnice 2 počáteční gelové fáze kalcium hydrosilikátů tendenci transformovat se v krystalické fáze – tobermorit a dále na nežádoucí minerál – xonotlit s horšími mechanickými vlastnostmi [8].



Hliník působí jako činidlo, které vnáší vzduchové póry do matrice, avšak amonné soli obsažené v popílku mohou také vnášet další póry. R.M. Dilmore a R.D. Neufeld [9] zkoumali vhodnost použití popílku po SCR / SNCR pro výrobu pórobetonu s pozitivními výsledky. Také L. Shou et al. [7] se zaměřili na dynamiku uvolňování amoniaku v betonu při použití kontaminovaného popílku.

Za účelem podpory používání popílku po denitrifikaci v technologii výroby stavebních materiálů na bázi cementu a vápna Bittner et al. [10] popisují patentovanou technologii používání vápna a vody jako způsobu ošetření popílku za účelem jeho dekontaminace. Po vysušení může být bezpečně využit. Další způsob odstraňování amoniaku popisuje Giampa ve své studii [11], kde se během procesu spalování ve fluidním loži z popílku s vysokým obsahem uhlíku amonné soli rozkládají díky vhodné teplotě a trvání spalovacího procesu. Další možnosti odstranění amoniaku jsou založeny na přidání aktivních chemikálií

potlačujících uvolňování amoniaku. Jeden takový způsob byl testován a patentován kolektivem prof. Ptáčka [12], který je založen na přidavku taninu ve vodné disperzi do popílku. Tanin s amonnými sloučeninami vytváří nerozpustné sloučeniny, čímž významně snižuje uvolňování amoniaku v alkalickém prostředí směsi.

Tanin patří do skupiny přírodních rostlinných polyfenolů s vysokou molekulovou hmotností, které jsou schopny vázat se s amoniakem, který produkuje sloučeniny nerozpustné ve vodě [13]. Taniny lze izolovat z obnovitelných přírodních zdrojů, převážně z kůry stromů (akácie, dubu, buku, břízy) nebo z různých druhů ovoce nebo bobulí (hrozny, bezinky, borůvky). Využitelnost přírodních taninů jako snadno přístupného a obnovitelného zdroje sloučeniny pro odstraňování amoniaku se jeví jako slibné řešení v případě snížení jejich výrobních nákladů [13, 14].

Tato studie je zaměřena na porovnání vlivu různých obsahů amonných iontů v popílku na počáteční konzistenci čerstvé kaše, zbytkový obsah amonných iontů ve ztvrdlé provzdušněné matrici a také vliv na objemovou hmotnost, pevnost v tlaku a tvorbu tobermoritu během autoklávování. Jako způsob redukce úniku amoniaku z čerstvé směsi bylo testováno použití popílku předem ošetřeného taninem.

2. Popis experimentu a materiálů

2.1. Materiály

K přípravě pórobetonu byl jako hlavního zdroj křemičitých materiálů použit křemičitý popílek (FA). Jako pojivo byla použita směs vápna a portlandského cementu CEM I 52,5N spolu s energosádrovcem ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jako pomocnou surovinou. Jako plynotvorné činidlo byl použit velmi jemný hliníkový prášek a pro jeho odmaštění a lepší separaci hliníkových částic bylo použito také malé množství povrchově aktivní látky. Chemické složení hlavních surovin je uvedeno v tabulce 1 a dávkování směsi je uvedeno v tabulce 2. Tanin pro redukci unikání amoniaku byl použit v laboratorní čistotě od společnosti Lach-Ner.

Testovalo se 8 šarží směsí stejného složení surovin, přičemž popílků měly různé koncentrace amonných iontů (0 ppm; 30 ppm; 40 ppm; 50 ppm; 100 ppm; 150 ppm; 200 ppm, 250 ppm) vlivem přidání hydrogensíranu amonného (NH_4HSO_4). Naměřená koncentrace amonných iontů v popílku je uvedena v tabulce 3.

Nejprve se smíchal popílek, hliníkový prášek, povrchově aktivní činidlo, odmašťovací kapalina a voda o teplotě 40 °C. Tato směs se míchala po dobu 60 s a poté se přidal cement, vápno a energosádrovec. Suspenze se intenzivně míchala po dobu 20 s. Malé množství směsi se vliilo do válce pro stanovení konzistence a zbytek se nalil do předehřátých forem 100x100x100 mm do 2/3 výšky. Čerstvá hmota byla ponechána narůst ve formě a zatuhnout. Po 48 hodinách byl přerost odříznut a tělesa byla odformována. Autoklávování trvalo 8 hodin v laboratorním autoklávu při 190 °C. Kapacita laboratorního autoklávu je 275 l a maximální tlak může být 20 barů a teplota 220 °C. Vzorky pórobetonu byly umístěny do sušicí komory a ponechány 48 hodin sušit při 50 °C.

Tabulka 1.: Chemické složení základních surovin

Parametr	Popílek [%]	Cement [%]	Vápno [%]
SiO ₂	53,3	18,59	-
Al ₂ O ₃	26,9	5,87	-
CaO	2,10	62,39	95,62 (92 volné)
Fe ₂ O ₃	5,98	3,33	-
FeO	-	0,4	-
K ₂ O	2,03	0,86	-
MgO	1,31	2,65	0,79
Na ₂ O	0,23	1,16	-
MnO	0,0387	0,05	-
TiO ₂	1,7	0,43	-
P ₂ O ₅	0,12	0,22	-
(SO ₄) ²⁻	0,12	2,98	0,07
Ztráta žíháním	-	1,3	3

Tabulka 2.: Složení směsí

Složka	hm. [%]
Vápno	25,4
Cement CEM I 52,5 N	11,6
Popílek	57,3
Sádrovec	5,7
Hliníkový prášek	0,085
Poměr voda / pevné složky	0,58 [-]

Tabulka 3.: Naměřená koncentrace amonných iontů v popílku

Vzorek	Koncentrace amonných iontů [ppm]
P_0	1,69
P_30	28,98
P_40	37,64
P_50	45,30
P_100	90,72
P_150	141,43
P_200	196,06
P_250	253,43

2.2. Zkušební postupy

Konzistence čerstvé suspenze byla stanovena měřením průměru rozlití čerstvé suspenze tak, že byla nalita do válce ($d = 70 \text{ mm}$, $h = 52 \text{ mm}$, objem = 0,2 l). Poté se válec zdvihl a suspenze vytekla na podložku a průměr rozlivu se změřil ve dvou kolmých směrech. Hodnota průtoku se vypočetla jako průměr dvou hodnot.

Na směsi s popílkem P_40 (koncentrace amonných iontů odpovídá vzorku odebranému z filtru elektrárny) byl testován přídavek taninu pro redukci unikajícího zápachu. Nejprve se nechal rozpustit tanin (2 % z hmotnosti popílku) v přebytku vody, do ní byl poté přidán popílek a vzniklá suspenze se míchala 10 min v laboratorní míchačce. Poté se směs přelila do mělké nádoby a nechala v laboratorním prostředí (20 °C a 50 % relativní vlhkost) po dobu 24 h. Následně se směs vysušila v sušárně. Unikající zápach amoniaku byl porovnáván během míchání všech složek pro výrobu pórobetonu.

Zbytková koncentrace amonných iontů v zatvrdlé směsi před autoklávováním byla provedena na odřezcích přerostu podle normy ISO 7150-1: Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda [15].

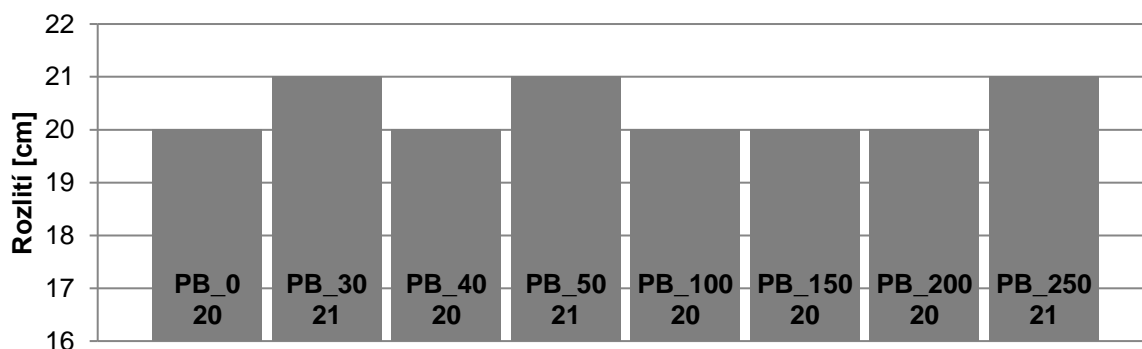
Po vysušení zkušebních těles byla měřena jejich hmotnost a rozměry a jejich objemová hmotnost byla vypočtena podle ČSN EN 678 [16] a pevnost v tlaku byla testována podle ČSN EN 679 [17].

Krystalické fáze ve vzorcích byly detekovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (difraktometr PANalytical Empyrean, záření CuK α).

3. Výsledky a diskuze

3.1. Konzistence – rozlití čerstvé směsi

Hodnoty rozlití čerstvých směsí byly mezi 20 cm a 21 cm u všech testovaných vzorků, což ukazuje, že počáteční konzistence nebyla ovlivněna koncentrací amonných iontů v popílků. Výsledky průtokové zkoušky jsou uvedeny na obr. 1. Během procesu míchání byl zápach amoniaku patrný zejména při koncentraci vyšší než 100 ppm. Vzhledem k vysoké zásaditosti směsi a intenzitě míchacího procesu se většina amoniaku uvolnila v této fázi přípravy vzorků. Nebyly ani pozorovány žádné významné rozdíly v nárůstu čerstvých směsí.



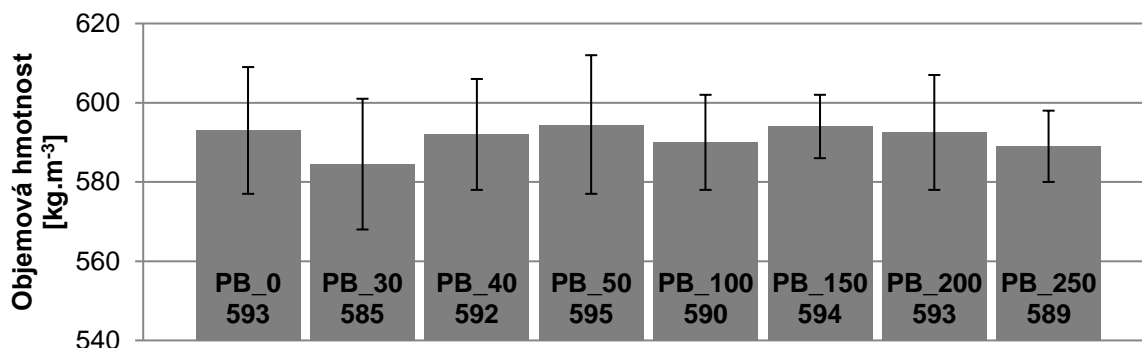
Obrázek 1.: Konzistence čerstvé směsi

3.1. Hodnocení zápachu unikajícího amoniaku

Během míchání čerstvé směsi nebyl zaznamenán zápach z unikajícího amoniaku u směsí PB_0 a PB_40. U směsí PB_30 a PB_50 byl zápach již patrný, avšak velmi intenzivní zápach amoniaku byl cítit až u směsí PB_100, PB_150, PB_200 a PB_250. Zjevně se projevil očekávaný účinek taninu na redukci unikání amoniaku ze zásadité čerstvé směsi, což je v souladu s příklady aplikace uvedenými v práci kolektivu prof. Ptáčka [3]. Přídavek dvou procent taninu z hmotnosti popílku je tedy dostatečné. Bylo by také vhodné přesnější stanovení množství unikajícího amoniaku ze směsí pomocí vhodných analytických metod.

3.2. Objemová hmotnost

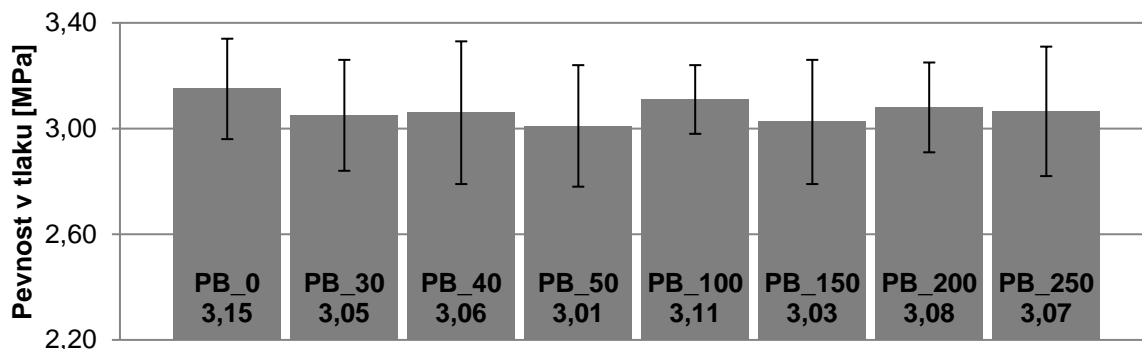
Na obrázku 2 jsou průměrné hodnoty objemových hmotností testovaných vzorků. Výsledky ukazují, že hodnoty byly mezi 568 kg.m^{-3} a 612 kg.m^{-3} , přičemž nebyla pozorována žádná zjevná závislost objemové hmotnosti na koncentraci amonných iontů v popílku, což naznačuje, že zvyšující se obsah amonných iontů neuvolňuje dostatečné množství amoniaku, aby byl patrný rozdíl ve vlivu na objemovou hmotnost. Tento jev je také podpořen tvorbou porézní struktury v důsledku reakce hliníkového prášku v alkalickém prostředí, což umožňuje snazší únik plynu na rozdíl od nepropustného betonu, kde zachycený amoniak způsobuje provzdušnění, a tím i snížení hustoty a pevnosti v tlaku [3].



Obrázek 2.: Porovnání objemových hmotností pórobetonu

3.3. Pevnost v tlaku

Výsledky zkoušek pevnosti v tlaku pro referenční vzorek PB_0 a vzorky s přídavkem popílku s rostoucí koncentrací amonných iontů jsou uvedeny na obrázku 3. Hodnoty pevností v tlaku se pohybovaly v rozmezí od 2,72 MPa do 3,34 MPa a mezi průměrnými hodnotami nejsou významné rozdíly. To je v souladu s výsledky objemových hmotností. Tato práce se zaměřuje na mechanické vlastnosti modifikovaného pórobetonu v autoklávu a výsledky pevnosti v tlaku potvrzují, že pevnost v tlaku nebyla negativně ovlivněna.



Obrázek 3.: Výsledky pevností v tlaku

3.4. Zbytková koncentrace amonných iontů

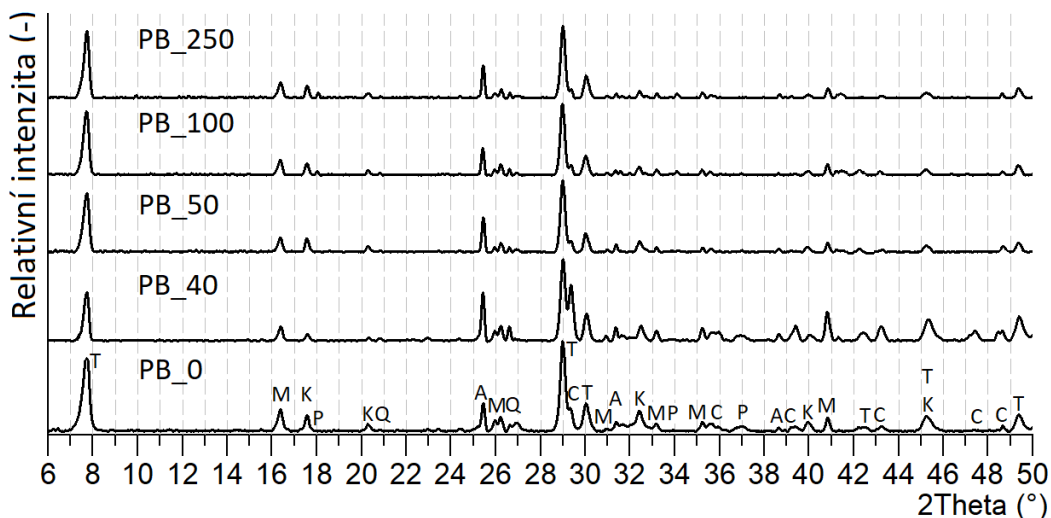
V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky zbytkových koncentrací amonných iontů prováděné na přerostech odebraných z testovacích těles před autoklávováním a všechny hodnoty jsou velmi blízké nule, což je ve srovnání s původními hodnotami naměřenými na kontaminovaném popílků významný rozdíl. Amonné ionty ve vysoce alkalickém prostředí čerstvé suspenze byly uvolněny do vzduchu jako plynný amoniak, a proto mohla být nalezena v konečném produktu pouze zanedbatelná koncentrace. Ke stejnému závěru dospěla i studie R.M. Dilmore a R.D. Neufeld 2001 [5].

Tabulka 4.: Zbytková koncentrace amonných iontů v provzdušněné matici

Vzorek	Koncentrace amonných iontů [ppm]
PB_0	0,19
PB_30	2,54
PB_40	0,49
PB_50	1,23
PB_100	1,38
PB_150	0,47
PB_200	0,41
PB_250	0,52

3.5. Rentgenová difrakční analýza

Výsledek analýzy na obrázku 4, potvrzuje přítomnost tobermoritu, křemene, katoitu, anhydritu, mullitu, kalcitu a portlanditu. Tobermorit je nejžádanější minerál v pórobetonu, který je nositelem pevnosti v tlaku.



Obrázek 4.: Rentgenová difrakční analýza vzorků pórobetonu

*K-katoit, T-tobermorit, P-portlandit, A-anhydrit, C-kalcit, Q-křemen, M-mullit

Potvrdilo se, že tvorba tobermoritu nebyla ovlivněna přítomností amonných iontů a mineralogické složení zůstalo stejné pro všechny testované vzorky.

Při vyšších koncentracích amonných iontů je patrný výraznější výskyt portlanditu, a to hlavně u sady vzorků PB_100 a PB_250 ppm, zatímco u PB_0 a PB_40 lze pozorovat výraznější intenzitu difrakčních linií kalcitu, což by mohlo být způsobeno nekonstantními podmínkami ošetřování a uložení, protože všechny sady zkušebních těles nebyly zhotoveny ve stejnou dobu, a tak portlandit mohl vlivem vzdušného CO₂ a vlhkosti začít tvořit kalcit.

3. Závěr

Na základě experimentálních zjištění této studie byly získány následující závěry:

- Amonné ionty v alkalickém prostředí čerstvé suspenze se během procesu míchání téměř úplně uvolňují ve formě plynného amoniaku a nezůstávají v PB ani před autoklávováním ani po něm.
- Obsah amonných iontů v popílku neovlivňuje konzistenci čerstvé kaše a nebyl pozorován žádný výrazný provzdušňující účinek způsobený čpavkem.
- Přítomnost amonných iontů nemá žádný zjevný vliv na objemovou hmotnost a pevnost v tlaku PB.
- Ošetření popílku taninem neovlivňuje konzistenci čerstvé směsi, objemovou hmotnost ani výsledné pevnosti v tlaku.
- Ošetření popílku taninem v množství 2 % z hmotnosti popílku má výrazný vliv na redukcii zápachu z unikání amoniaku během míchacího procesu.
- Zbytkový obsah amonných iontů v pórobetonu je zanedbatelný.
- Tvorba tobermoritu nebyla výrazně ovlivněna zvyšujícím se obsahem amonných iontů v popílku ani přidavkem taninu.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu Grantové agentury České republiky s označením 17-14198S "Kinetika tvorby mikrostruktury silikátů v závislosti na hydrotermálních podmínkách a typu vstupních surovin".

Literatura

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2015/2193 (2015), o omezení emisí některých znečišťujících látek do ovzduší ze středních spalovacích zařízení.
- [2] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2010/75 (2010), o průmyslových emisích (integrováné prevenci a omezování znečištění).
- [3] Zákon č. 201/2012 Sb., Zákon o ochraně ovzduší.
- [4] Vyhláška č. 415/2012 Sb., Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.
- [5] Jakub Hodul, Rostislav Drochytka, Jana Hodná, Experimental Verification of Utilization of Fly Ash from the Flue Gas Denitrification Process as a Filler to Epoxy Patching Mortar, In Procedia Engineering, Volume 195, 2017, Pages 134-141, ISSN 1877-7058, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.535>.
- [6] Lee, S., K. Park, J. Park a B. Kim, Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. Combustion and Flame, 2005, Volume 141(3), pp. 200-203, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.01.004>.
- [7] L. Shou, J. Hayes, W. Cheng, C. Wu, T. Townsend, T. Vinson, et al., Characterization of ammonia gas release from concrete added with ammoniated fly ash. In Air quality, Atmosphere & Health, Volume 7 (4) (2014), pp. 505-513, <https://doi.org/10.1007/s11869-014-0251-1>.
- [8] Drochytka, R., Výborný, J., Košatka, P., Pume, D., Pórobeton. 1. vydání. Brno: VUTIUM. 1999. 156 s. ISBN 80-214-1476-6.
- [9] Dilmore Robert M., Neufeld Ronald D, Autoclaved Aerated Concrete Produced with Low NOx Burner/Selective Catalytic Reduction Fly Ash, In Journal of Energy Engineering, Volume 127, Issue 2, 2001, Pages 37-50, ISSN (print): 0733-9402, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9402\(2001\)127:2\(37\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9402(2001)127:2(37)).
- [10] Bittner J., Gasiorowski S. & Hrach F., Removing ammonia from fly ash, International Ash Utilisation Symposium, Kentucky, 2001.
- [11] Giampa V. W., Ammonia removal from fly ash by carbon burn-out, International Ash Utilisation Symposium, Kentucky, 2003.
- [12] Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Galvánková L., Beranová D., A method of stabilizing residual ammonia in a mixture containing energy by-products using tannin, Czech patent 307018, (2017).
- [13] Braghiroli F., Fierro V., Pizzi A., Rode K., Radke W., Delmotte L., Parmentier J., Celzard A., Reaction of condensed tannins with ammonia. Industrial Crops and Products (2013), 44, 330-335.

[14] Tannin Handbook, 3rd edition, Miami: Miami University Oxford, online: <http://www.users.miamioh.edu/hagermae/>.

[15] ČSN ISO 7150-1: Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda.

[16] ČSN EN 678: Stanovení objemové hmotnosti v suchém stavu autoklávovaného pórobetonu.

[17] ČSN EN 679: Stanovení pevnosti v tlaku autoklávovaného pórobetonu.

Kontakt

Ing. MATĚJ LÉDL, mail: ledl.m@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

SYNTÉZA FORSTERITOVÉ KERAMIKY S VYUŽITÍM POPÍLKU JAKO SUROVINY A JEHO VLIV NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI VYPÁLENÉHO KERAMICKÉHO STŘEPU

SYNTHESIS OF FORSTERITE CERAMICS WITH UTILIZATION OF FLY ASH AS A RAW MATERIAL AND ITS INFLUENCE ON RESULTING PROPERTIES OF FIRED CERAMIC BODY

Martin Nguyen, Radomír Sokolář

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

Cílem tohoto příspěvku je popsat chování surovinové směsi při výpalu a výsledné vlastnosti forsteritové keramiky v závislosti na různém množství popílku jako vstupní suroviny. Forsterit je v průmyslu především využíván jako žáruvzdorný materiál. V tomto příspěvku bude posouzen vliv různého množství popílku v surovinové směsi na vlastnosti forsteritové keramiky z hlediska mineralogického složení, fyzikálně-mechanických vlastností vypáleného střepu a žáruvzdornosti.

Annotation:

The main aim of this paper is to describe the behavior of the raw material mixture during firing and the resulting properties of forsterite ceramics in dependence on different amounts of fly ash as a raw material. Forsterite is primarily used in the industry as a refractory material. This paper assessed the influence of different amounts of fly ash in the raw material mixture on the properties of forsterite ceramics in terms of mineralogical composition, physico-mechanical properties of fired body and refractoriness.

Klíčová slova:

Forsterit, žáruvzdorná keramika, popílek, syntéza v pevné fázi

Keywords:

Forsterite, refractory ceramics, fly ash, solid state synthesis

1. Úvod

Forsterit je minerál s chemickým vzorcem $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ a je prvním koncovým členem minerální řady olivínu, který je bohatý na hořčík. Olivín je poměrně hojným minerálem v zemské kůře. V přírodě se nacházející olivíny také obsahují menší množství (10-15 %) minerálu fayalite s chemickým vzorcem $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, což je druhý koncový člen olivínu bohatý na železo. Z hlediska žáruvzdornosti je důležitý forsterit, jehož teplota tavení je $1890\text{ }^\circ\text{C}$, zatímco teplota tavení fayalitu je pouze $1205\text{ }^\circ\text{C}$. [1, 2]

V průmyslu se forsterit primárně využívá pro výrobu žáruvzdorných tvarovek [3] díky své vysoké žáruvzdornosti až $1850\text{ }^\circ\text{C}$ a únosnosti v žáru nad $1600\text{ }^\circ\text{C}$. [4] Těchto vlastností se využívá pro vyzdívku slinovacího pásma rotačních pecí v cementářském průmyslu a také jako vyzdívka metalurgických pecí, protože forsterit prakticky nereaguje se slínkem či železem za vysoké teploty. [1] Dalším velice významným parametrem forsteritu je jeho koeficient délkové teplotní roztažnosti, který je velmi podobný koeficientu kovů se zvyšující se teplotou. [5] Této vlastnosti se především využívá v elektrotechnice pro spojení keramiky s kovem. [4] V současnosti probíhají značné studie forsteritu pro použití jako biomateriál pro kostní implantáty v biomedicině. [6]

Tento příspěvek se zabývá využitím elektrárenského popílku jako vstupní suroviny a zdroj oxidu křemičitého pro syntézu forsteritu. Elektrárenský popílek je sekundární energetický produkt vznikající při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Tudíž jeho využití je ekonomicky výhodné a přínosné pro životní prostředí a udržitelný rozvoj. Přidáním zdroje oxidu hlinitého, který se nachází i v popílku ve formě mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), do surovinové směsi s oxidem hořečnatým má za následek vznik magnesium-aluminátového spinelu (MA-spinel – $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) současně s forsteritem. MA-spinel ve forsteritové keramice zlepšuje mechanické vlastnosti a celkové slinování střepe při výpalu. [7-10]

2. Použitý materiál a metody

2.1. Vstupní suroviny

Celkem bylo navrženo 7 různých surovinových směsí. Prvních 5 směsí se skládalo z kalcinovaného kaustického magnezitu (CCM 85, min. 85 % MgO , SMZ, a.s. Jelšava), mastku (čistota 97 %, $d_{50} = 5\text{ }\mu\text{m}$, Fichema, s.r.o.), 10 hm. % kaolínu Sedlec Ia pro zlepšení vaznosti plastického těsta a slínivosti keramického střepe. Tyto směsi také obsahovaly určité množství (0 %, 10 %, 20 %, 30 % a 40 % hmotnostně) popílku z elektrárny Mělník (EMĚ). Podle obsahu popílku v surovinové směsi bylo také odvozeno její označení – **POP-0**, **POP-10**, **POP-20**, **POP-30** a **POP-40**.

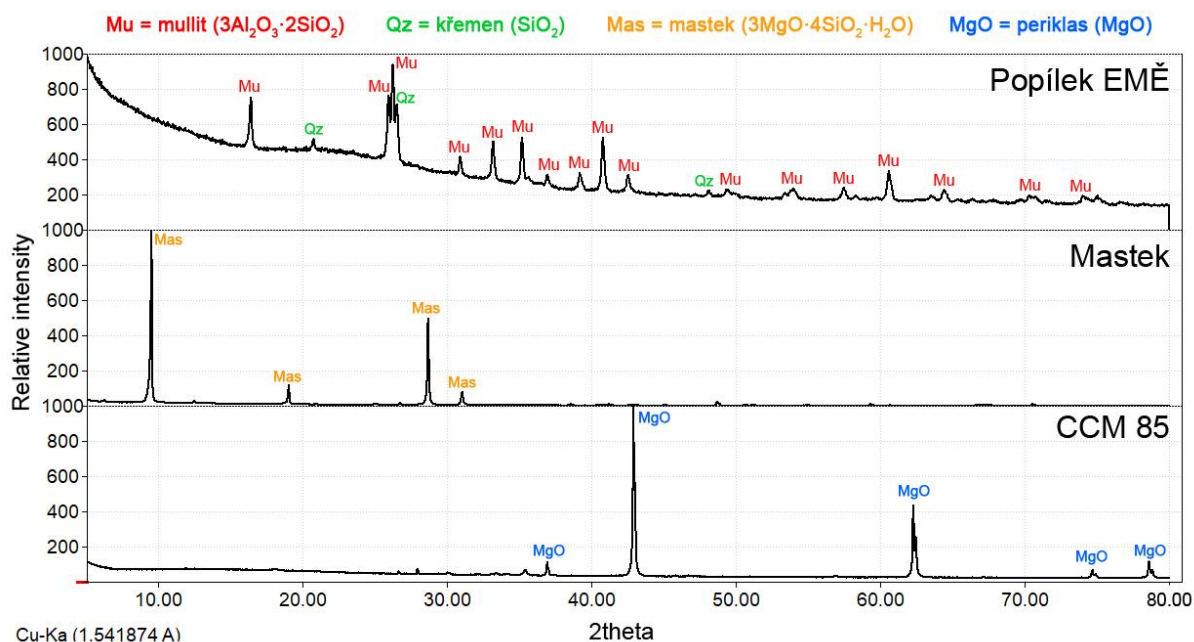
Zbývající dvě surovinové směsi se lišily vstupními materiály a byly vybrány pro porovnání výsledných vlastností. Směs **OFC** se skládala z olivínu (firma Olivin, Norsko), popílku EMĚ, CCM a 10 % hm. kaolínu. Směs **MF** se skládala ze surového magnezitu (čistota 98 %, $d_{50} = 2\text{ }\mu\text{m}$, Fichema, s.r.o.), popílku EMĚ a 10 hm. % kaolínu. Všechny směsi byly navrženy se zachováním stechiometrického poměru forsteritu (2 moly MgO ku 1 molu SiO_2). Tabulka č. 1 obsahuje hmotnostní složení surovinových směsí. Chemické složení vstupních surovin se nachází v tabulce č. 2 a chemické složení navržených směsí se nachází v tabulce č. 3.

Tabulka 1.: Hmotnostní složení navržených surovinových směsí

Surovina	POP-0 [hm. %]	POP-10 [hm. %]	POP-20 [hm. %]	POP-30 [hm. %]	POP-40 [hm. %]	OFC [hm. %]	MF [hm. %]
CCM 85	37,1	38,8	40,6	42,5	44,4	43,3	-
Mastek	52,9	41,2	29,4	17,5	5,6	-	-
Popílek EMĚ	-	10,0	20,0	30,0	40,0	15,1	27,8
Olivín	-	-	-	-	-	31,6	-
Magnezit	-	-	-	-	-	-	62,2
Kaolín Sedlec Ia	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Tabulka 2.: Chemické složení vstupních surovin

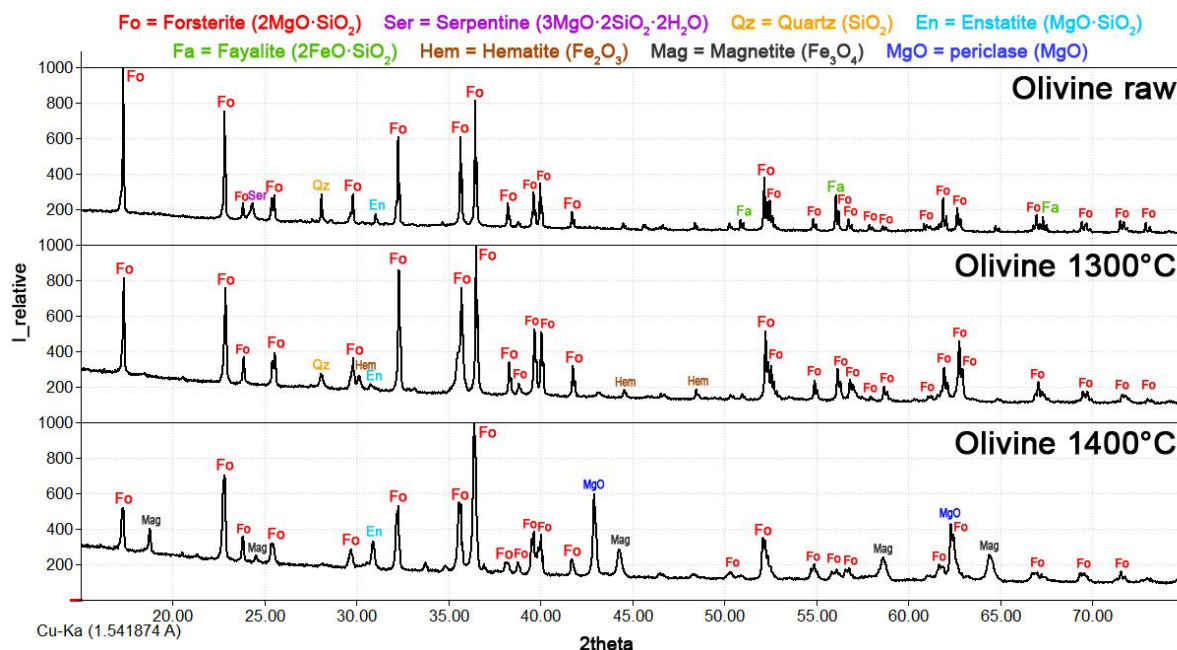
Surovina	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	ZŽ
CCM 85	85,0	0,5	5,2	7,3	0,8	0,2	1,0
Mastek	31,5	59,1	1,0	0,7	1,0	0,2	6,5
Popílek EMĚ	1,4	57,3	2,2	5,1	29,3	1,7	1,2
Olivín	24,1	64,7	0,7	8,8	1,0	0,5	1,0
Magnezit	44,2	0,5	0,4	0,5	0,5	0,1	52,0
Kaolín Sedlec Ia	0,5	46,8	0,7	0,9	36,6	1,2	13,2



Obrázek 1.: Rentgenová difrakční analýza vstupních surovin směsí POP-0 až POP-40

Obrázek č. 1 obsahuje rentgenovou difrakční analýzu vstupních surovin použitých v návrhu směsí POP-0 až POP-40. Vysokoteplotní popílek z elektrárny Mělník se skládá převážně z mullitu a křemene. Zakřivené pozadí difrakční křivky také naznačuje přítomnost amorfni

skelné fáze a oxidu železa. Mastek má vysokou čistotu, a proto jedinou krystalickou fází je minerál mastek. Majoritní krystalickou fází suroviny CCM 85 (kaustický kalcinovaný magnezit) je periklas neboli oxid hořečnatý. Mírné zvlnění difrakční křivky je připisováno přítomností oxidu železa.



Obrázek 2.: RTG difrakční analýza olivínu za surova (raw), při 1300 °C a 1400 °C

RTG difrakční analýza olivínu se nachází na obrázku č. 2. Celkem byly vyhotoveny tři stanovení, a to olivínu za surova natěženého, vypáleného při 1300 °C a 1400 °C. Krystalické fáze přítomné v surovém olivínu byly forsterit, fayalit, serpentin, enstatit a křemen. Vypálením při 1300 °C dojde k přeměně fayalitu na hematit, čímž dojde ke změně zbarvení ze zelené na hnědou až oranžovou (viz obrázek č. 3). Vypálením při 1400 °C dojde k přeměně hematitu na magnetit a tím i změně zbarvení z oranžovohnědé na tmavě hnědou až černou (viz obrázek č. 3) a také k přeměně křemene na amorfní skelnou fázi, čímž dojde k poklesu molárního poměru mezi MgO a SiO₂ a část forsteritu se rozloží na enstatit a periklas (MgO), což je potvrzeno RTG difrakční analýzou. Toto chování olivínu při výpalu bylo také potvrdil R. Michael et al. [11] v jejich studii.



Obrázek 3.: Fotografie olivínu surového a vypáleného při 1300 °C a 1400 °C

2.2. Příprava zkušebních vzorků

Všechny směsi byly homogenizovány po dobu 24 hodin v rotačním homogenizátoru, aby byla zaručená vysoká míra homogenizace. Takto připravené směsi byly poté smíchány s určitým množstvím vody k dosažení plastického těsta o optimální viskozitě pro přípravu zkušebních vzorků. Rozměry zkušebních vzorků byly přibližně $20 \times 25 \times 100 \text{ mm}^3$.

Žároměrky pro stanovení žáruvzdornosti byly připraveny ze stejného plastického těsta jako zkušební vzorky podle normy ČSN EN 993-13. Všechny vzorky a žároměrky byly poté vysušeny v laboratorní sušárně při $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Po vysušení následoval výpal v elektrické laboratorní peci na dvě různé vypalovací teploty $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplotní nárůst $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a izotermická výdrž 120 minut při maximální teplotě.

2.3. Prováděné experimenty

Na zkušebních tělesech po výpalu bylo provedeno několik experimentů. Zdánlivá pórovitost, nasákavost a objemová hmotnost byly stanoveny pomocí vakuové metody dle normy ČSN EN 993-1. Stanovení trvalé délkové změny v žáru podle normy ČSN EN 993-10. Žáruvzdornost byla stanovena na zkušebních žároměrkách podle normy ČSN EN 993-12 s pomocí elektrické laboratorní pece s pozorovacím otvorem, který umožňuje využití digitálního fotoaparátu pro zaznamenání chování žároměrek v reálném čase během zvyšující se teploty až do $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Kontrakčně dilatační termická analýza (DKTA) byla stanovena podle normy ČSN EN 993-19.

Mineralogické složení vypálených zkušebních těles bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy (PANALYTICAL Empyrean XRD) se zdrojem záření Cu-K α , poměr $K\alpha_2/K\alpha_1 = 0,5$. Difrakční úhel 2θ v rozmezí 15° - 70° po $0,01^\circ$. Naměřené difraktogramy byly poté vyhodnoceny pomocí softwaru Match! Verze 3.8 a porovnány s databází COD (Crystallography Open Database). Semi-kvantitativní analýza byla získána metodou RIR (reference-intensity ratio) za pomoci stejného softwaru. Chemické složení všech navržených směsí po výpalu je uvedeno v tabulce č. 3.

Tabulka 3.: Chemické složení navržených směsí po výpalu

Směs	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O
POP-0	51,2	38,1	2,7	3,36	4,4	0,24
POP-10	48,7	36,7	2,9	3,92	7,3	0,39
POP-20	46,3	35,1	3,1	4,48	10,2	0,54
POP-30	43,9	33,5	3,2	5,04	13,1	0,69
POP-40	41,6	32,0	3,4	5,59	15,9	0,83
OFC	46,1	34,6	3,0	6,96	8,6	0,55
MF	44,8	32,3	1,4	2,65	17,9	1,03

3. Výsledky a diskuze

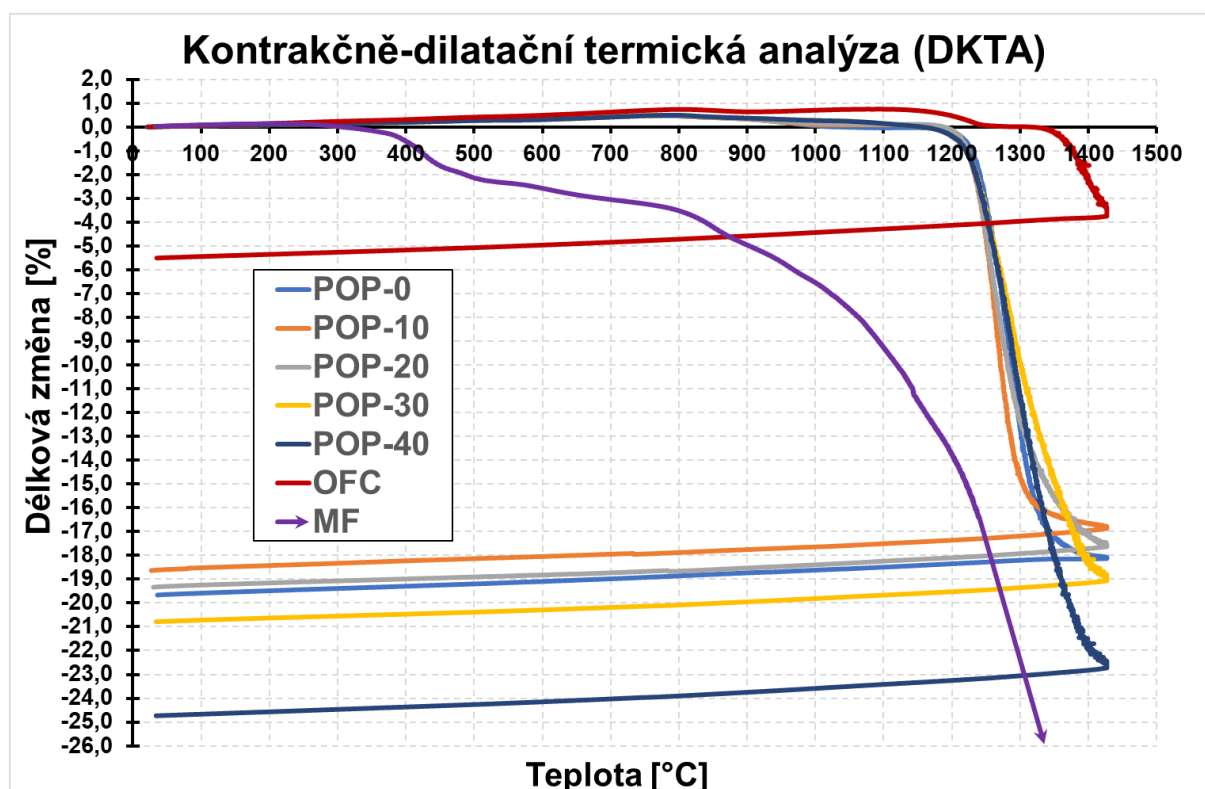
Byl sledován vztah mezi množstvím popílku ve směsi a výsledky zkoušek prováděnými na zkušebních tělesech za účelem pochopení jejich chování při výpalu a vlivu na výsledné vlastnosti keramického střepe. Smrštění výpalem je patrné z tabulky č. 4. S rostoucím množstvím popílku ve směsi se zvyšuje také smrštění výpalem, a to v důsledku zvyšujícího se obsahu tavících oxidů jako je oxid železitý a alkálie (oxid sodný a draselný) a dalších akcesorických oxidů nacházejících se v popílku (CaO, aj.), které způsobují slinutí vzorků, které začíná nad 1200 °C, čeho si lze povšimnout z dilatometrických křivek v obrázku č. 4. U směsí označených POP-0 až POP-40 dochází nad 1400 °C ke slinutí zkušebních těles, což také potvrzují hodnoty nasákavosti (0,8-6,5 %). S rostoucím množstvím popílku je proces slinování intenzivnější, kdy směs POP-40 se 40 % popílku dosáhla hodnoty zdánlivé pórovitosti pouze 1,9 % a nasákavosti 0,8 %.

Směs OFC složená z olivínu, popílku a kalcinovaného magnezitu se začíná slinovat až nad 1350 °C, čeho si lze povšimnout na obrázku č. 4. Smrštění výpalem této směsi oproti ostatním je nízké, avšak zdánlivá pórovitost a nasákavost jsou nejvyšší. U této směsi by došlo ke slinutí až při teplotě vyšší než 1400 °C a to navzdory tomu, že obsah oxidu železitého je u této směsi nejvyšší. Tento jev je způsoben tím, že část oxidu železitého je vázána v olivínu jako fayalit, který se taví až při 1205 °C. Směs MF složená z magnezitu a popílku dosáhla nejvyššího smrštění ze všech směsí, což je způsobeno rozkladem magnezitu na oxid hořečnatý a oxid uhličitý. To zapříčinilo vysokou pórovitost vzorků vypálených při 1300 °C, avšak výpalem při 1400 °C již dochází ke slinutí vzorků.

Tabulka 4.: Výsledky zkoušek prováděné na zkušebních tělesech

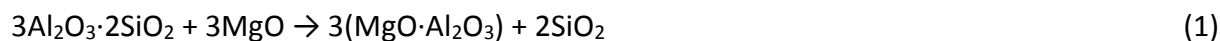
Směs	Vypalovací teplota [°C]	Smrštění výpalem [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Nasákavost [%]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]
POP-0	1300	15,7	17,2	6,7	2590
	1400	19,7	13,0	4,8	2550
POP-10	1300	16,0	7,4	2,9	2540
	1400	18,6	13,7	5,4	2530
POP-20	1300	14,3	24,1	10,1	2390
	1400	19,6	16,3	6,5	2520
POP-30	1300	12,8	24,3	10,5	2310
	1400	20,8	9,4	3,8	2500
POP-40	1300	12,3	24,0	10,6	2270
	1400	23,7	1,9	0,8	2480
OFC	1300	2,1	42,8	22,7	1890
	1400	6,0	37,2	17,8	2090
MF	1300	36,5	39,2	23,7	1660
	1400	41,5	6,4	3,0	2110

Obrázek č. 4 obsahuje dilatometrické křivky z DKTA analýzy všech navržených směsí. Směsi POP-0 až POP-40 měly podobnou tendenci, kdy slinování těchto směsí začalo při teplotě nad 1200 °C a při teplotě 1400 °C byly zkušební vzorky již téměř slinuté. Počátek slinování směsi OFC nastal až při teplotě nad 1350 °C a ke slinutí by došlo až při teplotách okolo 1500 °C a více. Směs MF obsahovala magnezit, jehož rozklad na oxid hořečnatý a oxid uhličitý začal již při 400 °C a byl ukončen okolo 900 °C. Současně s tímto došlo k syntéze forsteritu z oxidu hořečnatého a oxidu křemičitého z popílku. Smrštění výpalem této směsi bylo tak velké, že překročilo měřící rozsah zkušebního dilatometru.

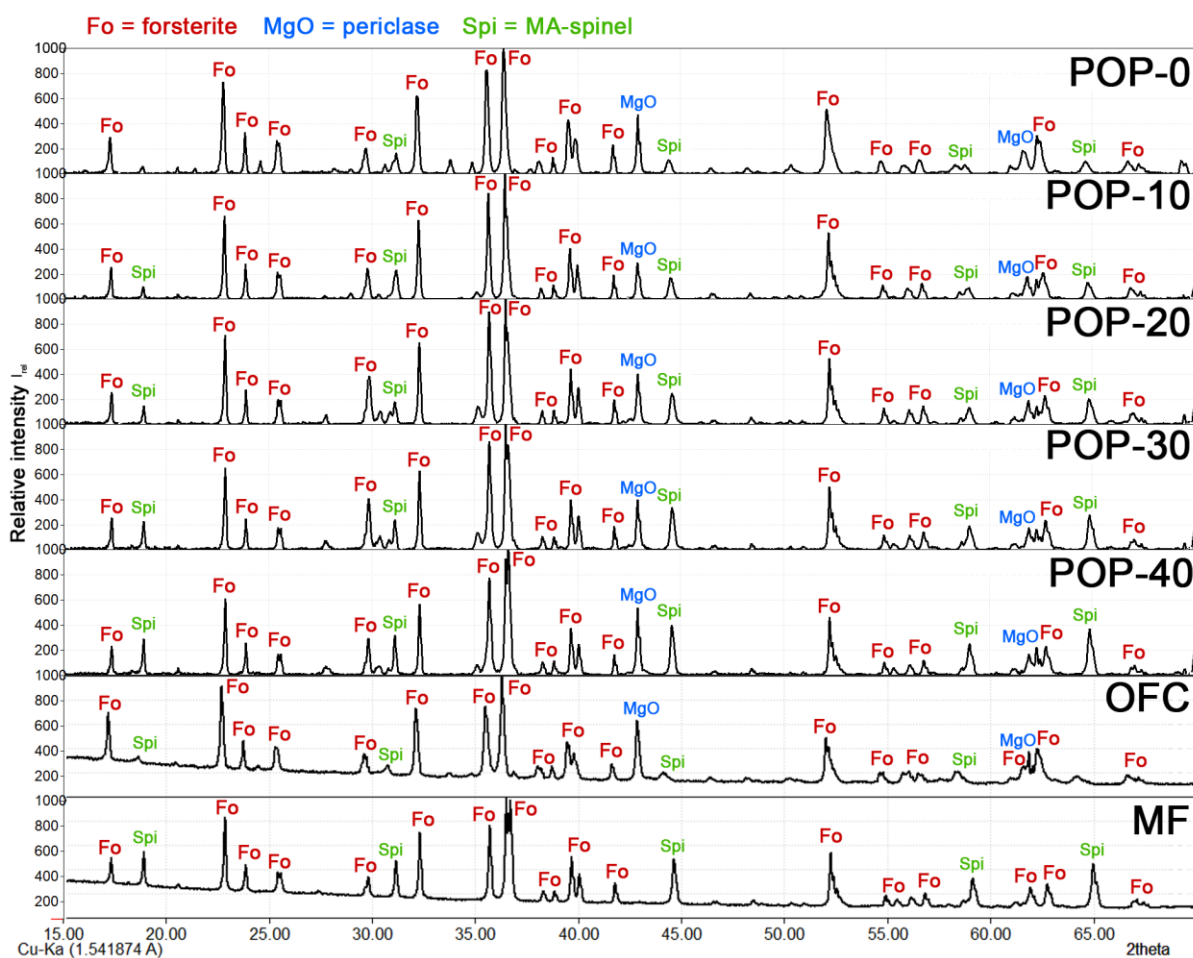


Obrázek 4.: Dilatometrické křivky z DKTA analýzy všech navržených směsí

Obrázek č. 5 obsahuje výsledky RTG difrakční analýzy všech navržených směsí. Majoritní krystalickou fází ve všech směsích je forsterit a minoritními krystalickými fázemi pak magnesium-aluminátový spinel (MA-spinel) a periklas. Ve směsi MF (magnezit + popílek) se periklas nenachází, a to pravděpodobně z důvodu velmi jemné zrnitosti magnezitu (2 μm), což pozitivně ovlivnilo homogenitu směsi a tím také rychlost reakce tvorby forsteritu. Přítomnost MA-spinelu ve všech směsích je způsobena krystalickou přeměnou mullitu (3Al₂O₃·2SiO₂), který reagoval s oxidem hořečnatým (MgO) za tvorby hořečnato-hlinitého spinelu (MgO·Al₂O₃), křemene (SiO₂) a amorfní skelné fáze (SiO₂) dle následující chemické rovnice:



S rostoucím obsahem popílku ve směsích POP-0 až POP-40 jsou peaky periklasu a MA-spinelu více prominentní, což je důsledkem zvyšujícího se obsahu oxidu hlinitého (Al_2O_3) ve směsi ze 4,4 % na 15,9 %. Tímto také dochází k přednostní tvorbě MA-spinelu na úkor forsteritu. Dalším důvodem může být zvýšený obsah akcesorických oxidů (železitého, vápenatého a alkálií), které působí jako tavivo a dochází ke zvýšené tvorbě amorfnní skelné fáze, což má za následek zvýšení molárního poměru MgO ku SiO_2 a tím dochází k nadbytku oxidu hořečnatého ve směsích.



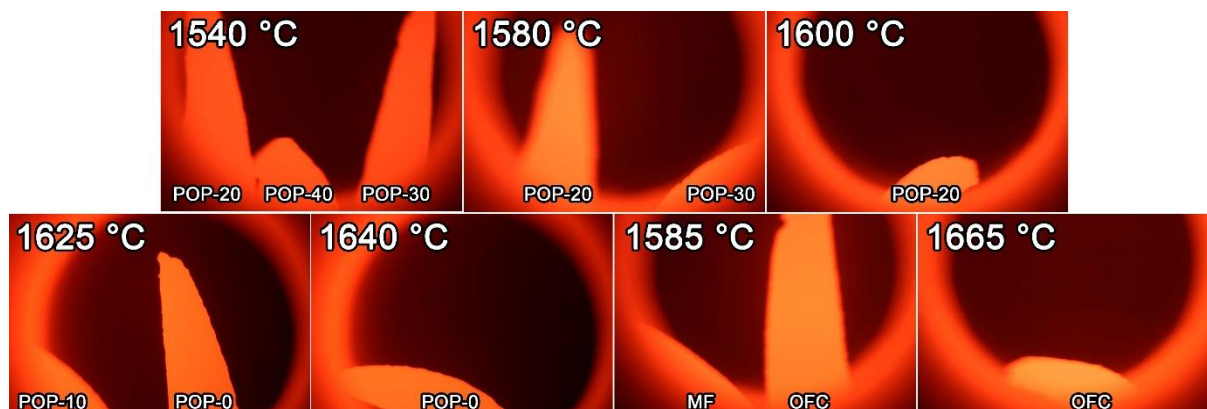
Obrázek 5.: RTG difrakční analýza všech navržených směsí

Tabulka č. 5 obsahuje semi-kvantitativní analýzu všech vypálených zkušebních vzorků, která byla získána pomocí metody RIR v programu Match! verze 3.8. Zvýšením teploty z 1300 °C na 1400 °C dochází k tvorbě více krystalického forsteritu a zvýšením obsahu popílku ve směsi dochází k tvorbě vyššího množství krystalického MA-spinelu na úkor forsteritu. Avšak forsterit je stále majoritní krystalickou fází s obsahem 62,8 % - 86,6 %.

Tabulka 5.: Výsledky semi-kvantitativní analýzy získané pomocí metody RIR

Směs	Vypalovací teplota [°C]	Forsterit $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]	MA-spinel $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]	Periklas MgO [%]
POP-0	1300	85,2	6,1	8,7
	1400	86,6	7,0	6,4
POP-10	1300	82,3	11,5	6,2
	1400	84,5	10,2	5,3
POP-20	1300	75,4	17,6	7,0
	1400	77,8	15,7	6,5
POP-30	1300	69,5	23,4	7,0
	1400	77,3	18,3	4,4
POP-40	1300	62,8	27,6	9,6
	1400	76,1	20,7	3,2
OFC	1300	74,1	11,7	14,2
	1400	79,9	9,0	11,1
MF	1300	70,8	29,2	-
	1400	76,6	23,4	-

Žáruvzdornost všech navržených směsí byla zjištěna pomocí zkušebních sad žároměrek. První sada byla složena ze žároměrek ze směsí POP-20, POP-40 a POP-30. Druhá sada se skládala ze žároměrek ze směsí POP-10 a POP-0 a poslední sada žároměrek ze směsí MF a OFC. Nejnižší žáruvzdornost měla žároměrka ze směsi POP-40, která se ohnula již při 1540 °C. Dále pak žároměrka ze směsi POP-30 při 1580 °C a ze směsi MF při 1585 °C. Následně se ohnula žároměrka ze směsi POP-20 při 1600 °C, poté ze směsi POP-10 při 1625 °C a poté ze směsi POP-0 při 1640 °C. Nejvyšší žáruvzdornosti dosáhla žároměrka ze směsi OFC, která se ohnula při 1665 °C. Se zvyšujícím se obsahem popílku ve směsích POP-0 až POP-40 se žáruvzdornost snižovala a to v důsledku zvyšujícího se množství tavících oxidů Fe_2O_3 , alkálií (K_2O a Na_2O) a také akcesorických oxidů, které se nacházejí ve vysokoteplotním popílku. Žáruvzdornost čistého forsteritu je však až 1850 °C. [1]



Obrázek 6.: Zkouška žáruvzdornosti pomocí sady žároměrek

4. Závěr

Forsteritová keramika byla úspěšně syntetizována ze všech navržených směsí při dvou různých teplotách výpalu 1300 °C a 1400 °C. RTG difrakční analýza potvrdila přítomnost krystalického forsteritu ve všech směsích společně s minoritními fázemi MA-spinelu a periklasu. Semi-kvantitativní analýza pomocí metody RIR odhalila majoritní podíl forsteritu ve všech směsích v množství od 62,8 % až 86,6 % a minoritních fází MA-spinelu v množství od 6,1 % do 29,2 % a periklasu v množství od 3,2 % až 14,2 %.

MA-spinel byl vytvořen v důsledku rekrystalizace mullitu přítomného v popílku společně s oxidem hořečnatým. Přítomnost MA-spinelu v keramickém střepe zlepšuje jeho mechanické vlastnosti a zlepšuje slínavost střepe při výpalu, ale má negativní dopad na žáruvzdornost a obsah forsteritu ve střepe. Všechny směsi také obsahovaly určité množství amorfni krystalické fáze a oxidu železa, které se vyznačují zakřiveným obloukovitým pozadím u RTG difraktogramu. S rostoucím množstvím popílku ve směsi také roste obsah nežádoucích oxidů jako je oxid železitý, alkálie a oxid vápenatý. Přítomnost těchto oxidů urychluje tvorbu taveniny a zvyšuje slínavost střepe. Avšak ve směsi OFC (olivín, popílek, kalcinovaný magnezit) je část oxidu železitého vázaná v olivínu ve formě fayalitu ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), který se chová odlišně a počátek slinování střepe je až nad teplotou tavení fayalitu.

Výsledky zkoušek vakuovou metodou odhalily, že se zvyšujícím se množstvím popílku ve směsi klesá zdánlivá pórovitost i nasákavost střepe v důsledku slinování. Směs MF (magnezit a popílek) se chovala odlišněji v důsledku rozkladu magnezitu již od 400 °C a následném slinování až do teploty 1400 °C, kdy byl zkušební vzorek již téměř slinutý. Počátek slinování směsi OFC nastal až okolo teploty 1350 °C a do úplného slinutí by bylo potřeba teplot nad 1500 °C. Vyhodnocením žáruvzdornosti je zřejmé, že nejnižší žáruvzdornosti dosáhla žároměrka ze směsi POP-40, jenž obsahovala 40 % popílku a to 1540 °C. Nejvyšší žáruvzdornosti dosáhla žároměrka ze směsi OFC a to 1665 °C.

Využitím sekundárního energetického produktu – vysokoteplotního popílku je tedy ekonomicky výhodné pro syntézu žáruvzdorné keramiky na bázi forsteritu. Popílek jako vstupní surovina je zdrojem oxidu křemičitého pro syntézu forsteritu a také zdrojem oxidu hlinitého ve formě mullitu, jenž při výpalu společně s oxidem hořečnatým tvoří malé množství MA-spinelu, jenž zlepšuje mechanické vlastnosti a slínavost střepe v důsledku tvorby amorfni skelné fáze. To má za následek snížení pórovitosti a nasákavosti za současného zhutňování keramického střepe. Nevýhodou využití popílku jako vstupní suroviny jsou nežádoucí akcesorické oxidy, jenž se v něm nacházejí a ty pak snižují žáruvzdornost střepe. Tato nežádoucí vlastnost se dá regulovat množstvím popílku ve směsi nebo jeho úpravou na odstranění akcesorických oxidů.

Poděkování

Tento příspěvek byl podpořen v rámci řešení grantu GAČR 18-02815S s názvem: *Eliminace emisí oxidu siřičitého při výpalu keramického střepe na bázi fluidních elektrárenských popílků*. A také v rámci řešení juniorského grantu specifického výzkumu pod interní grantovou agenturou Vysokého učení technického v Brně s číslem FAST-J-19-5815 a názvem: *Vliv akcesorických oxidů ve vstupních surovinách na vlastnosti a syntézu forsteritové keramiky*.

Literatura

- [1] Budnikov P. P., 1960 *Technologie keramiky a žárovzdorného zboží*. 1st ed. (Praha: Státní nakladatelství technické literatury)
- [2] Kingery W., 1960 *Introduction to ceramics* (New York: Wiley) pp 261-284
- [3] Zhao F., Zhang L., Ren Z., Gao J., Chen X., Liu X. and Ge T., 2019 A novel and green preparation of porous forsterite ceramics with excellent thermal isolation properties *Ceramics International* **45**(3) pp 2953-2961
- [4] Hanykýř V. and Kutzendörfer J., 2000 *Technologie keramiky*. 1st ed. Hradec Králové: Vega ISBN 80-900-8606-3
- [5] Bouhifd M., Andrault D., Fiquet G. and Richet P., 1996 Thermal expansion of forsterite up to the melting point. *Geophysical research letters* **23**(10) pp 1143–46
- [6] Ni S., Chou L. and Chang J., 2007 Preparation and characterization of forsterite (Mg₂SiO₄) bioceramics *Ceramics International* **33** pp 83-88 DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.07.021
- [7] Mustava E., Khalil N. and Gamal A., 2002 Sintering and microstructure of spinel–forsterite bodies *Ceramics International* **28**(6) pp 663-667 DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00025-1
- [8] Furlani E., Aneggi E. and Maschio S., 2014 Sintering Behaviour of Waste Olivine and Olivine/Alumina Blends *Materials* **7**(6) pp 4773-4788 DOI: 10.3390/ma7064773
- [9] Petric N., Martinac V., Tkalcec E., Ivankovic H. and Petric B., 1989 Thermodynamic analysis of results obtained by examination of the forsterite and spinel formation reactions in the process of magnesium oxide sintering *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**(3) pp298-302 DOI: 10.1021/ie00087a008
- [10] Tavangarian F. and Emadi R., 2011 Synthesis and characterization of spinel–forsterite nanocomposites *Ceramics International* **37**(7) pp 2543-2548 DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.056
- [11] Michael R., Ammar M. R., Simon P., de Bilbao E. and Poirier J., 2014 Behaviour of Olivine Refractories at High Temperature: Agglomeration in a Fluidized Bed Reactor *Refractories Worldforum* **6**(1) pp 95-98

Kontakt

Ing. MARTIN NGUYEN, mail: nguyen.m@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno,
doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D., mail: sokolar.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

FLUIDNÍ ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY A PÁLENÁ STAVIVA

CLASS C FLY ASHES AND FIRED BUILDING MATERIALS

Radomír Sokolář, Martin Nguyen

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

Fluidní elektrárenské popílký (FEP) doposud nemají využití při výrobě pálených staviv, kde by pro specifické aplikace (mj. výroba keramických pórovinových obkládaček skupiny) mohl být využit jako levný zdroj oxidu vápenatého. Je ovšem třeba vyřešit otázku úniku oxidu siřičitého při keramických směsí s obsahem FEP. V první řadě je nezbytné definovat teplotní intervaly úniku SO₂ v závislosti na podmínkách výpalu.

Annotation:

Until now, FEP has not been used in the production of fired building materials, where it could be used as a cheap source of calcium oxide for specific applications (including the production of wall ceramic tiles). However, it is necessary to solve the issue of sulfur dioxide leakage in ceramic mixtures containing FEP. It is necessary to define the temperature intervals of SO₂ leakage depending on the firing conditions.

Klíčová slova:

fluidní popílek, keramický stěp, výpal, emise SO₂

Keywords:

fluidized fly ash, ceramic body, firing, sulphur oxide emissions

1. Úvod

V rámci zpřísnění legislativních požadavků, které se týkají ochrany životního prostředí, proběhlo v mnoha tepelných elektrárnách spalujících uhlí k instalaci fluidních kotlů pro snížení emisí oxidu siřičitého. Fluidní popílek vzniká fluidním spalováním jemně mletého uhlí společně s vápencem nebo dolomitem. Palivo se nachází ve vznosu v řádech minut. Teplota spalování ve fluidních kotlích se pohybuje v rozmezí 750 - 850 °C, což je o více než 500 °C méně než probíhá klasické vysokoteplotní spalování na roštích. Účinnost fluidního kotle dosahuje až 91 %. Díky nízké teplotě spalování vznikají oxidy dusíku ve velmi malém množství, není tedy potřeba kouřový plyn denitrifikovat (odstranění oxidů dusíku). Desulfatace (odstranění oxidu siřičitého z kouřového plynu) probíhá navázáním oxidu siřičitého ve fluidním kotli do sloučenin s přidávaným vápencem. Celková produkce vedlejších energetických produktů se v ČR pohybuje přibližně kolem 14 miliónů tun, z čehož fluidní popílek tvoří asi 15 % (cca 1,5 miliónů tun). [1]

Fluidní popílek i vysokoteplotní popílek byl již v minulosti studován jako surovina pro výrobu keramických výrobků. Ve studii [2] byl zkoumán vliv granulometrie vysokoteplotního popílku s přidávkou ztekucovadla na vlastnosti pálených za sucha lisovaných keramických obkladových prvků. Ztekucovadlo tripolyfosfát sodný snižuje lisovací vlhkost a tím zvyšuje pevnost výsušků a také působí také jako tavivo – snižuje potřebnou teplotu výpalu. Keramický střepek s popílkem má příznivou strukturu pórů, která pozitivně přispívá k mrazuvzdornosti střepeku. Ve studii [6] byl zkoumán vliv fluidního popílku na vlastnosti pálených za sucha lisovaných keramických obkladových prvků. Surovinová směs byla složena z fluidního popílku z elektrárny Hodonín a kaolinitického jílu. Keramický střepek s fluidním popílkem snižuje délkové změny při výpalu díky vzniku anortitu během výpalu. Avšak na úkor zvýšené pórovitosti, snížené pevnosti v ohybu a zvýšení emisí oxidu siřičitého ve spalinách.

V minulosti ovšem nebyl komplexně řešen problém emisí oxidu siřičitého při výpalu keramického střepeku s obsahem fluidního popílku. Tato záležitost je cílem projektu GAČR s názvem Eliminace emisí oxidu siřičitého při výpalu keramického střepeku na bázi fluidních elektrárenských popílků. Cílem příspěvku je popsat perspektivy využití fluidních popílků v technologii výroby pálených staviv a nastínit podmínky, za kterých je možné fluidní popílek takto využít. Popílků se obecně dělí podle různých kritérií, zvláště pak podle obsahu oxidu křemičitého, hlinitého a vápenatého. (tabulka 1).

Tabulka 1.: Klasifikace popílků podle ASTM C 618

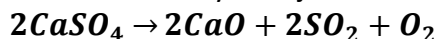
třída	popílek	oxidy [% hm.]	CaO [% hm.]
F	kyselý	$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70$	< 10
C	alkalický	$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) > 50$	> 20

Mineralogické složení fluidního popílku se výrazně liší od vysokoteplotního popílku. Fluidní popílek má typicky vyšší obsah oxidu vápenatého, který je obsažen především ve formě anhydritu CaSO_4 , kromě toho pak v portlanditu jako $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sádrovci $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kalcitu CaCO_3 , nebo jako volný oxid vápenatý. V menší míře může fluidní popílek obsahovat také křemen, metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), nebo oxidy železa ve formě hematitu či magnetitu.[4] Obsah anhydritu a volného oxidu vápenatého ve fluidním popílků

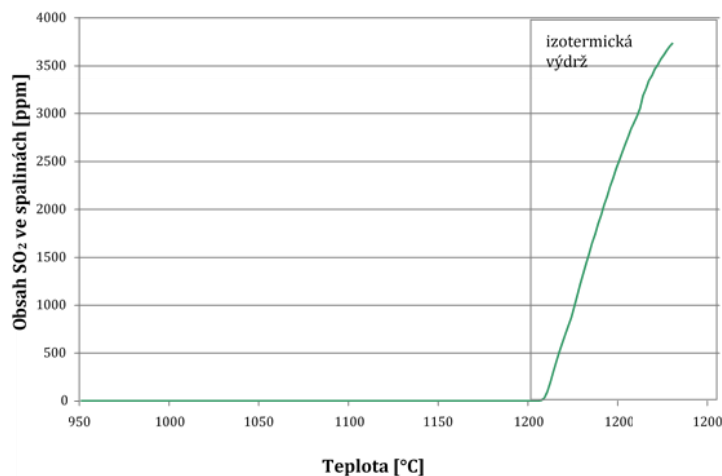
způsobují, že po smísení s vodou tuhne a tvrdne, fluidní popílek tedy vykazuje hydraulické vlastnosti. Mineralogické složení vysokoteplotního popílku zahrnuje především mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) a křemen, v menší míře poté cristobalit a skelnou fázi, a to díky podstatně vyšší teplotě spalování (až 1400 °C). Obvyklým komerčně nabízeným produktem na bázi fluidních popílků je tzv. stabilizát, což je stavební směs s přesně dávkovaným množstvím vody a vyrábí se homogenizací v mísicím zařízení. Vstupními surovinami jsou vedlejší energetické produkty po spalování uhlí a desulfataci (vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, či struska). Při nedostatku volného oxidu vápenatého ve vstupní surovině se do směsi přidává pálené vápno. Stabilizát lze využít pro násypy pozemních komunikací, protipovodňové hráze, podkladní vrstvy vozovek, hráze skládek odpadů, stabilizaci zemin, nebo jako zásypový materiál pro rekultivaci.

2. Chování fluidního popílku během výpalu z hlediska úniku SO_2

Fluidní popílek obsahuje minerály, které se během výpalu rozkládají. Mezi tyto minerály patří především anhydrit ($CaSO_4$) a v menší míře obsažený kalcit ($CaCO_3$). Počátek rozkladu kalcitu začíná od cca 600-700 °C, přičemž maximum reakce leží v teplotním intervalu 750-850 °C. Tato reakce je silně endotermická a lze ji pozorovat na křivce DTA v teplotním intervalu 600-750 °C. K počátku rozkladu anhydritu ($CaSO_4$) teoreticky dochází v teplotním intervalu od 800 - 1000 °C. Rozkladem anhydritu vzniká reaktivní oxid vápenatý, plynný oxid siřičitý a kyslík. Chemická reakce rozkladu anhydritu je zobrazena v následující rovnici.



Podle úvodních experimentů dochází k rozkladu anhydritu z fluidních popílků při mnohem vyšších teplotách (obr. 1). Výpalem fluidního popílku na teplotu nad 1000 °C je tedy možno očekávat rozklad anhydritu a tím k uvolňování oxidu siřičitého v kouřových plynech do ovzduší. Reaktivní oxid vápenatý pak v teplotním intervalu 1000-1200 °C reaguje v keramickém střepe s oxidem hlinitým a křemičitým (především součástí základních keramických silikátových surovin – jílu) za vzniku anortitu ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). [5]



Obrázek 1.: Obsah oxidu siřičitého ve spalinách během výpalu za sucha lisovaného střepe na bázi čistě fluidního popílku z tepelné elektrárny Tisová (10 °C/min, 50 g vzorku)

3. Využití FEP v cihlářské výrobě

Využití elektrárenských popílků v keramickém průmyslu se v České republice omezuje převážně na cihlářskou výrobu, kde se popílký používají jako příměs do surovinových směsí za účelem snížení citlivosti k sušení a smrštění sušením (jako ostřivo), k vylehčení střepe (jako lehčivo) a v neposlední řadě také pro snížení nevratné vlhkostní roztažnosti (především fluidní popílký s vysokým obsahem vápence). Vzhledem k nízkým vypalovacím teplotám v cihlářské výrobě (zdicí materiály v současné době obvykle do 850 °C), není v této oblasti nutno řešit otázku zvýšeného obsahu oxidu siřičitého v kouřových plynech.

V cihlářství se používají různé přísady, rozdělujeme podle účinku na plastické těsto nebo na konečné vlastnosti výrobků na plastifikační, ostřiva a lehčiva. Některé přísady mají i více účinků. Patří k nim i popílký, které mají v podstatě účinek ostřiva, lehčiva i plastifikační, i když ve všech třech případech je to účinek částečný. Požadavky na popílký jsou shrnuty ve dvou ČSN podle charakteru popílků: ČSN P 72 2081-14: Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely – Část 14: Fluidní popel a fluidní popílek (FPP) pro výrobu cihlářských pálených výrobků, resp. ČSN 72 2072-4: Popílek pro stavební účely – Část 4: Popílek pro výrobu cihlářských pálených výrobků. Požadavky na chemické a fyzikální vlastnosti obou typů popílků pro cihlářskou výrobu jsou uvedeny v tabulce 3 (uvedeno pro fluidní popílký, popílek pro stavební účely nestanovuje max. množství CaO a SO₃, dovoluje 20% ztrátu sušením pro popílek upravený-aktivace smáčením, četnost zkoušek na základě dohody mezi dodavatelem a odběratelem). Technické požadavky se ověřují standardními cihlářskými zkouškami: délková změna sušením (smrštění sušením), pevnost v ohybu, výkvětovost, nasákavost, objemová hmotnost cihlářských pálených výrobků s různou dávkou příměsi popílků. U fluidních popílků se v první řadě sleduje jejich vliv na vlastnosti plastického těsta během odležování. Pokud během této doby dochází k zatuhnutí těsta, je nutno považovat zkoušené dávkování fluidního popílků za technologicky nevyhovující a je třeba odzkoušet jiné dávkování. Ekologická vhodnost je hodnocena stanovením ekotoxicity, stanovením škodlivých látek ve výluhu a stanovením hmotnostní aktivity radionuklidů na připravených cihelkách s různým dávkováním popílků. Stanovení ekotoxicity, škodlivých látek ve výluhu a hmotnostní aktivity radionuklidů se provádí a vyhodnocuje podle ČSN P 72 2080:2001 (fluidní popílek), resp. ČSN 72 2071:2000.

Tabulka 2.: Chemické a fyzikální vlastnosti fluidních popílků

Název zkoušky		Jednotka	Jakostní požadavky – max.
Chemické	Ztráta sušením	% hmot	1
	Obsah celkové síry (jako SO ₃)	% hmot	10
	Obsah volného CaO	% hmot	10
Fyzikální	Sítový rozbor, zbytek na síťe: 0,125 mm	%	15 ¹⁾
	4 mm		1 ¹⁾

Tabulka 3.: Technické a jakostní požadavky popílků pro cihlářskou výrobu

Název zkoušky	Jedn.	Jakostní požadavky
Stanovení obsahu volného CaO ve FPP ve výrobní surovině na plasticitu těsta ³⁾	hodiny	Výrobní surovina s přídavkem FEP musí zachovat parametry plasticity těsta po provozní dobu od rozdělení těsta po vylisování výlisku
Stanovení délkové změny sušením DS (ČSN 72 1565-5)	%	Snížení délková změna
Stanovení pevnosti v ohybu Roh (ČSN 72 1565-7)	MPa	Vyhovující podle předepsané pevnosti výrobku
Stanovení výkvětovnosti (ČSN 72 1565-13)	-	Vyhovující
Stanovení nasákavosti NV (ČSN 72 1565-6)	%	Vyhovující podle předepsané nasákavosti výrobku
Stanovení objemové hmotnosti OH (ČSN 72 1565-6)	kg.m ⁻³	Srovnávací zkouška

4. Vliv příměsi fluidního popílku ve směsi s jílem na vlastnosti vypáleného střepe

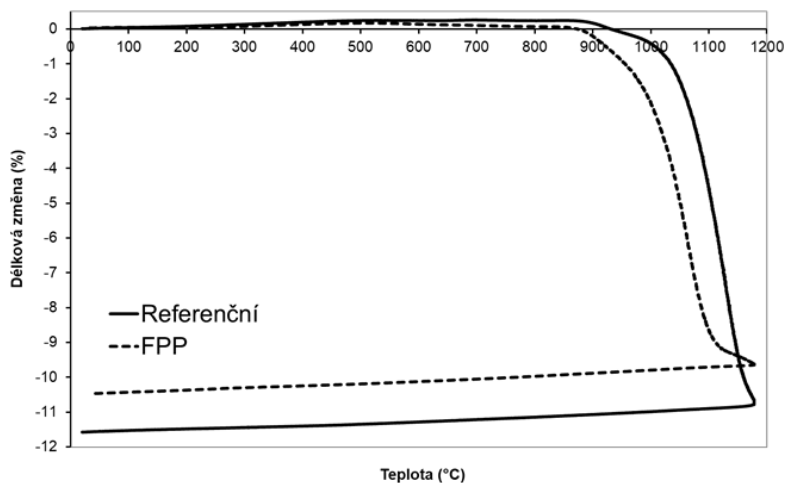
Fluidní elektrárenský popílek byl použit jako zdroje CaO ve směsi s vazným kaolinitickým jílem a šamotovým ostřivem, které bylo připraveno výpalem téhož jílu na teplotu 1000 °C. Bylo sledováno mineralogické složení vypálených střepe (1000 – 1100 – 1200 °C) v návaznosti na fyzikálně-mechanických vlastnostech střepe (pevnost, pórovitost, délkové změny pálením). Jako plastická složka byl ve všech zkoušených směsích použit žárovzdorný kaolinitický jíl B1 (LB-MINERALS s.r.o.). Vyznačuje se především dobrou slínavostí (teplota slinutí maximálně 1100 – 1150 °C), vysokou vazností (min 70 %) a pevným hutným střepe po výpalu. Pro účely práce byl použit jíl upravený dodavatelem - sušený a mletý. Z použitého jílu bylo připraveno šamotové ostřivo výpalem na teplotu 1000 °C (nárůst teploty 10 °C/min, výdrž 90 minut na maximální teplotě) a elektrárenský fluidní popílek (ozn. FEP) z elektrárny Hodonín. Surovinová směs byla tvořena vždy 60 % hmotnostními jílem a 40 % hmot. neplastickou složkou – u referenční směsi 40 % VB1 a u směsi označení FEP bylo 20 % VB1 nahrazeno 20 % fluidního popílku. Surovinové směsi byly připravovány mísením jednotlivých pomletých složek za sucha v homogenizátoru po dobu 24 hodin. Ze suchých směsí bylo přídavkem vody připraveno plastické těsto s deformačním poměrem podle Pfefferkorna $d = 0,5$ (ČSN 72 1074), ze kterého byly ručně formovány zkušební vzorky o rozměru 20x20x100 mm. Po následném vysušení byly vzorky vypalovány v elektrické laboratorní muflové peci na teploty 1000 – 1100 – 1200 °C (nárůst teploty 4 °C/min, výdrž 1 hodina na maximální teplotě).

Tabulka 4.: Vlastnosti zkušebních vzorků v závislosti na složení surovinové směsi a teplotě výpalu

Směs	Teplota [°C]	E [%]	B [kg.m ⁻³]	R [MPa]	DP [%]
Ref.	1000	24,7	1497	16,2	-2,9
	1100	6,2	2168	22,5	-11,5
	1200	0,1	2402	75,4	-13,1
FEP	1000	17,1	1613	24,8	-7,3
	1100	10,5	1791	35,5	-11,5
	1200	0,5	1993	45,3	-13,4

Při nižších použitých vypalovacích teplotách se příměs fluidního popílku (ve směsi FPP) chová jako tavivo a výrazně snižuje pórovitost vypáleného střepe (podle nasákavosti E, resp. objemové hmotnosti B v tabulce 4). To se projevuje ve zvýšení pevnosti střepe R (tabulka 6) a zvýšení délkového smrštění po výpalu (DP v tabulce 4) v porovnání s referenční surovinovou směsí bez příměsi zdroje CaO (směs Ref). S rostoucí vypalovací teplotou dochází u nevápenatých vzorků směsi Ref k výraznému slinování, které se vyznačuje výrazným nárůstem délkového smrštění výpalem DP a poklesem pórovitosti střepe posuzované jeho nasákavostí E. Od teploty výpalu 1100 °C je ve střepe ze směsi Ref patrný vznik mullitu a tato skutečnost se potom projevuje ve výrazném nárůstu pevnosti v ohybu po výpalu na 1200 °C. Podobně lze popsat chování také u vzorků na bázi surovinové směsi s obsahem fluidního popílku, nicméně nárůst krystalů anortitu omezuje smršťování střepe během výpalu (slinování), což se projeví v méně razantním poklesu pórovitosti střepe při vcelku příznivých pevnostních charakteristikách.

Výpal vápenatých keramických surovinových směsí (směsí s obsahem CaO v různých podobách) s sebou přináší tvorbu nových fází, především anortitu, jehož vznik omezuje smrštění střepe během výpalu. Jedna z nejspolehlivějších metod na zjištění vzniku anortitu je DKTA. Při počátku vzniku anortitu se zastaví smršťování vzorku. Při krystalizaci vzorek zvětšuje svůj objem. Na křivce DKTA se tento jev projeví růstem délky vzorku, resp. zastavením jeho smršťování (obr. 2).



Obrázek 2.: DKTA zkušebních vzorků (1180 °C, 3 °C/min)

3. Závěr

Cílem příspěvku je zamyšlení nad možností využít fluidní popílký ve výrobě pálených staviv. V České republice je instalováno několik fluidních kotlů, ve kterých vzniká jako vedlejší energetický produkt právě fluidní popílek v objemu cca kolem 1,5 miliónů tun ročně. Ten však prozatím nenašel širší uplatnění ve výrobě pálených staviv právě proto, že při výpalu dochází k rozkladu anhydritu a tím zpětné uvolnění vázaného oxidu siřičitého do kouřových plynů. Pro keramickou technologii je zajímavý významný obsah CaO ve fluidních popílcích, který jako aktivní složka směsi podporující vznik nových fází během výpalu (anortit), může být použitelný například v technologii výroby keramických obkládaček skupiny BIII podle ČSN EN 14411 nebo například v cihlářské technologii pro úpravu reologických vlastností plastického těsta (ztužení velmi měkkého těsta např. v období dlouhodobých dešťů). Cílem dalšího výzkumu v rámci řešení grantu GAČR je definovat teplotní interval, při kterém dochází k rozkladu anhydritu a tím uvolňování oxidu siřičitého do kouřových plynů, stanovení množství oxidu siřičitého ve spalinách a navržení úpravy surovinové směsi pro možnost vázání emisí oxidu siřičitého.

Poděkování

Výsledky uvedené v článku byly získány v rámci řešení projektu GAČR 18-02815S „Eliminace emisí oxidu siřičitého při výpalu keramického střepu na bázi fluidních elektrárenských popílků.“

Literatura

- [1] ČEZ energetické produkty: Produkce VEP 2014 v ČR. In: Výzkumný ústav maltovin Praha. Praha: Skupina ČEZ, 2014
- [2] R. Sokolář, L. Smetanová. Dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition. *Ceramics International*. 2010, 36, p. 215-221
- [3] R. Sokolář, L. Vodová, The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body. *Ceramics International*. 2011, 37, p. 2879-2885
- [4] P. Fečko, M. Kušnierová, B. Lyčková, V. Čablík, A. Farkašová. *Popílký*. 1. vyd. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80–248–0327–5.
- [5] K. Traoré, T. Kabré, Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics international*. 2003, 29, p. 377 – 383.

Kontakt

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D., mail: sokolar.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno,
Ing. MARTIN NGUYEN, mail: nguyen.m@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

VÝVOJ PÍSKOVÉHO PÓROBETONU S MAXIMÁLNÍM VYUŽITÍM VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ

DEVELOPMENT OF AUTOCLAVED AERATED CONCRETE WITH MAXIMUM USE OF ENERGY PRODUCTS

Pavλίna Šebestová, Vít Černý, Rostislav Drochytka

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

Předmětem článku je studium vedlejších energetických produktů a jejich využití v technologii výroby pískového pórobetonu. Z energetických produktů jsou vybrány fluidní úletové a ložové popeloviny. Výsledky výzkumu poukazují na efektivní využití různých typů popelovin v pórobetonu, který je schopen do své struktury vázat ionty a tím eliminovat negativní vliv popelovin na výsledný produkt.

Annotation:

The subject of the article is the study of energy by-products and their use in the technology of production of autoclaved aerated concrete. The energetic products are selected as fluidized bed combustion fly ash and bottom ash. The research results point to the effective use of various types of ash in autoclaved aerated concrete, which is able to bind ions into its structure and thereby eliminate the negative effect of ash on the final product.

Klíčová slova:

Fluidní ložový popel, fluidní úletový popílek, pórobeton

Keywords:

Fluidized bed combustion fly ash, fluidized bed combustion bottom ash, autoclaved aerated concrete

1. Úvod

Stále populárnější otázka ochrany životního prostředí a udržitelnosti na celém světě vede k inovacím nového materiálu s využitím vedlejších produktů z různých odvětví. Právě pórobeton má vysoký potenciál pro využití odpadů ve vysokém množství díky jeho schopnosti vázat oxidy do struktury krystalických kalcium silikátových fází. Mnoho výzkumů poukazuje na možnosti využití různých typů popelovin a dalších vedlejších produktů či odpadů z výroby. [1][2][3][4][5][6] Fyzikálně mechanické vlastnosti pórobetonu jsou především závislé na jeho mikrostruktuře, typu použitého pojiva a plniva, na porozitě, distribuci velikostí pórů a vytvrzování matrice. [7]

Vytvoření tepelně izolačních vlastností pórobetonu spočívá v chemické reakci látek. Hliníkový prášek reaguje v alkalickém prostředí za vzniku plynného vodíku. Ten se v průběhu kapalně nebo plastické fáze směsi pórobetonu mísí do této matrice a zvětšuje tak objem hmoty. Odchodu plynu za sebou zanechává v pórobetonové matici porézní strukturu. Ve struktuře se vyskytují dva druhy pórů, makropóry a mikropóry. Makropóry vznikají v důsledku expanze hmoty způsobené aerací a mikropóry se objevují ve stěnách mezi makropóry. Pórová struktura výrazně ovlivňuje fyzikálně mechanické vlastnosti pórobetonu. [7][8] Po zatvrdnutí matrice výrobku přichází další proces technologie výroby a to autoklávování. Autoklávování probíhá za zvýšeného tlaku a teploty v prostředí nasycené vodní páry. Při tomto procesu vznikají nové produkty, takzvané kalcium hydrosilikáty (dále jen C-S-H), které pórobetonu propůjčují pevnostní charakteristiky. Hlavní fází je 11Å tobermorit, ten se zásadně podílí na pevnostních charakteristikách a tvoří pojivovou složku v pórobetonu. [9] Tvorbu nových C-S-H fází ovlivňuje mnoho aspektů. Jedním z nich je charakteristika vstupních surovin.

Hlavní vlastností křemičitých surovin je jejich mineralogický charakter, amorfní či krystalická forma suroviny, kdy se mění jejich schopnost rozpouštět se do roztoku a tvořit Si^{4+} ionty. Charakter křemičité látky nejvíce ovlivňuje vlastnosti vzniklých CSH gelů. Při použití krystalického křemene ve formě křemičitého písku vznikají gely o molárním poměru $C/S \approx 1,69$, to znamená, že jsou bohaté na vápník. Tyto gely se vyznačují kratšími řetězci. Naopak použitím amorfního křemene vznikají gely s molárním poměrem $C/S \approx 0,81$, to znamená, že jsou bohaté na křemík. Mají delší řetězce, které hůře krystalizují. [10]

Jak bylo popsáno v literatuře, vznik tobermoritu podporuje přítomnost hliníkových iontů. Al^{3+} ionty nahrazují Si^{4+} ionty v tetraedrových řetězcích, stejně jako v Si-O-Si mezivrstvách [3][10][11] Při použití amorfního SiO_2 je substituce Si^{4+} iontů ionty Al^{3+} je rychlejší a většího rozsahu. [12] V závislosti na pevnostních charakteristikách, atomy hliníku snadněji tvoří vazbu s atomy křemíku a z toho důvodu se snadněji tvoří krystalická fáze tobermoritu.

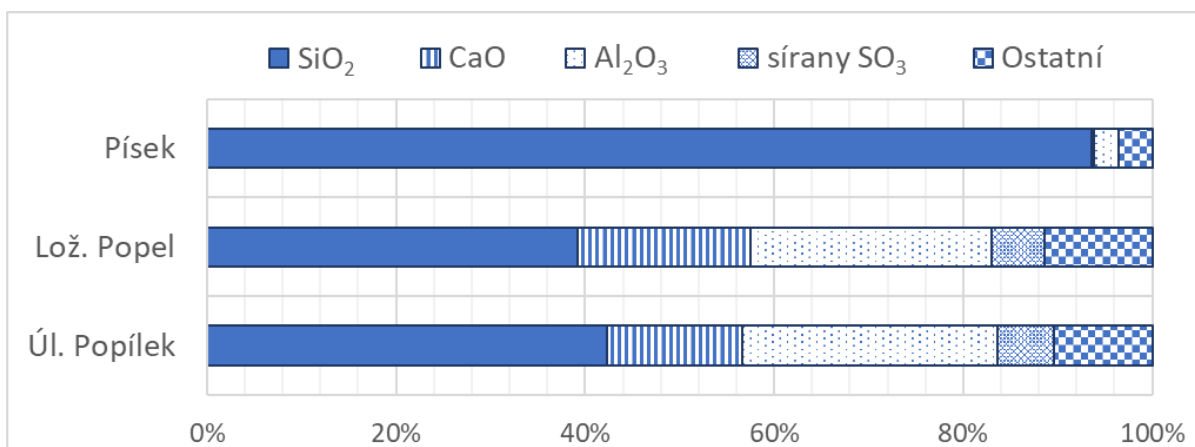
Výzkum se zaměřil na možnost využití fluidních úletových popelovin. Při fluidním spalování vznikají dva druhy popílků a to, úletový a ložový. Rozdíl mezi popílkami je především v jejich měrném povrchu, kdy úletový popílek je jemný a ložový popel je charakterizován nižším měrným povrchem. Další rozdíl je v rozdílném chemickém složení. Fluidní ložový popel je charakterizován vyšším obsahem volného vápna. [13]

2. Suroviny a metody

2.1. Suroviny

Chemické složení křemičitých surovin je zobrazen na Obrázek 1. V grafu jsou uvedeny hlavní oxidy, které ovlivňují vlastnosti pórobetonu. Použité fluidní popeloviny pochází z teplárny Poříčí. Jedná se o fluidní ložový popel se 40% obsahem oxidu křemičitého a 25% obsahem oxidu hlinitého. Obsah těchto dvou oxidů je posuzován kladně jak je vysvětleno v úvodu. Fluidní ložový popel má zvýšený obsah oxidu vápenatého, který je v těchto popelovinách vázán jako dihydrát síranu vápenatého, hydroxid vápenatý a částečně se zde vyskytuje jako volné vápno. Volné vápno ovlivňuje reologii směsi, tvorbu pórové struktury a při hydrotermální reakci ovlivňuje společně hydroxidem vápenatým krystalizaci nových produktů.

Fluidní úletový popílek obsahuje přes 40 % oxidu křemičitého. Charakteristicky pro tento popílek je detekován zvýšený obsah oxidu hlinitého a oxidu vápenatého. V porovnání s ložovým popelem je patrný nižší obsah oxidu vápenatého a naopak vyšší obsah oxidu křemičitého a oxidu hlinitého.



Obrázek 1.: Procentuální zastoupení oxidů v křemičitých surovinách.

Základní surovinová směs je složena z nehašeného vápna, cementu, křemenného písku, energosádrovce a hliníkového prášku. Základní požadavek pro nehašené vápno je vysoká čistota (95 % hmot.) a pozvolný nárůst teploty při jeho hydrataci. Použitý portlandský cement má označení CEM I 52,5 N a zaručuje dostatečné manipulační pevnosti před autoklávováním. Energosádrovec obsahuje přes 90 % dihydrátu síranu vápenatého, který podporuje vznik tixotropní struktury v čerstvé směsi a podporuje vznik nových krystalických kalcium hydrosilikátů (CSH). Čistý hliníkový prášek při reakci s hydroxidem vápenatým uvolňuje plynný vodík, který tvoří pórovou strukturu pórobetonu. Křemenný písek obsahuje vysoké množství krystalického oxidu křemičitého a pouze 8 % nečistot. Procentuální zastoupení surovinové směsi je zobrazeno v Tabulka 1. Fluidní popeloviny byly do směsi přidány jako 10%, 30% a 50% příměs.

Tabulka 1.: Složení referenční receptury.

Suroviny	[% hmot.]
Vápno	8
Cement	12
Písek	77
Sádrovec	3
Hliníkový prášek	0,093
Plastifikační přísada	0,082

2.2. Metody

Příprava vzorků. Vzorky s obsahem hliníkového prášku (AAC) o velikosti 100x100x100 mm. Vápno, cement a fluidní popílek byly za sucha homogenizovány. Z hliníkového prášku a odmašťovací přísady byla vytvořena suspenze. Dalším krokem byla výroba sádrovcovo-pískové suspenze o teplotě (40 ± 1) °C. Do sádrovcovo-pískové suspenze byla přidána suchá směs a následně hliníková suspenze. Směs byla vlila do forem a po 24 hodinách se vzorky odformovaly. Vzorky byly autoklávovány v laboratorním autoklávu v prostředí nasycené vodní páry. Doba výdrže byla stanovena na 7 a 12 hodin. Hodnota teploty výdrže byla 190 °C.

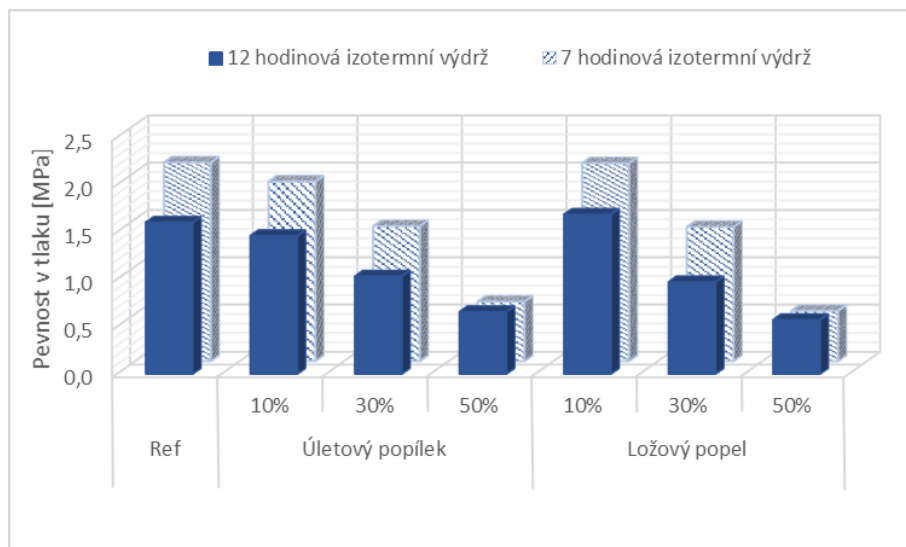
Pevnost v tlaku. Pevnost v tlaku byla stanovena na vysušených vzorcích při (105 ± 5) °C. Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN 679 „Stanovení pevnosti v tlaku autoklávovaného pórobetonu“. Zkušební těleso se vloží do lisu ve směru kolmém na růst hmoty a je zatěžováno stálou rychlostí $(0,1\pm 0,05)$ MPa/s. Velikost zkoušených těles byla 100x100x100 mm.

Objemová hmotnost. Objemová hmotnost byla stanovena po vzorku normy ČSN EN 678 „Stanovení objemové hmotnosti v suchém stavu autoklávovaného pórobetonu“.

Rentgenová difrakční analýza. Ze vzorků byla preparována jádra, která byla pomocí vibračního mlýna v první fázi přípravy vzorků na studii mikrostruktury rozemleta na velikost maximálně 0,1 mm. Rozemletý vzorek byl dále mlet v isopropanolové suspenzi v mlýně MC Microne na velikost zrn $< 0,02$ mm. Vzniklá suspenze byla poté vysušena a výsledný prášek byl nanesen na nosič přístroje Empyrean Panalitcal, pro provedení XRD analýzy.

3. Výsledky a diskuze

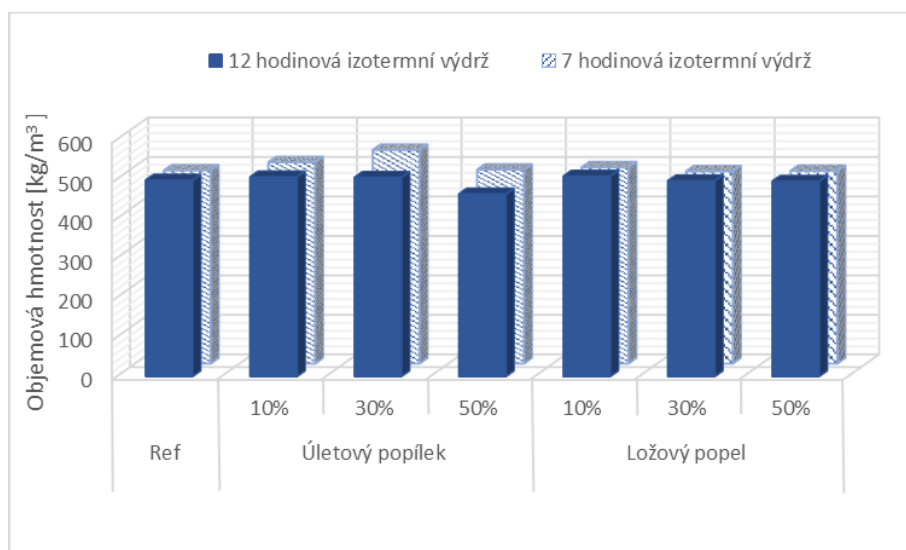
Na vzorcích byla stanovena pevnost v tlaku (Obrázek 2), objemová hmotnost po vysušení (Obrázek 3) a pomocí rentgenové difrakční analýzy byla stanovena intenzita tobermoritu (Obrázek 4). Intenzita tobermoritu určuje kvalitu vykrytalizovaných krystalických fází a posuzuje mikrostrukturu vzorků. Zastoupení a rozložení makropórů lze pozorovat na Obrázek 5.



Obrázek 2.: Pevnost v tlaku vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí fluidních popelovin a referenčního vzorku.

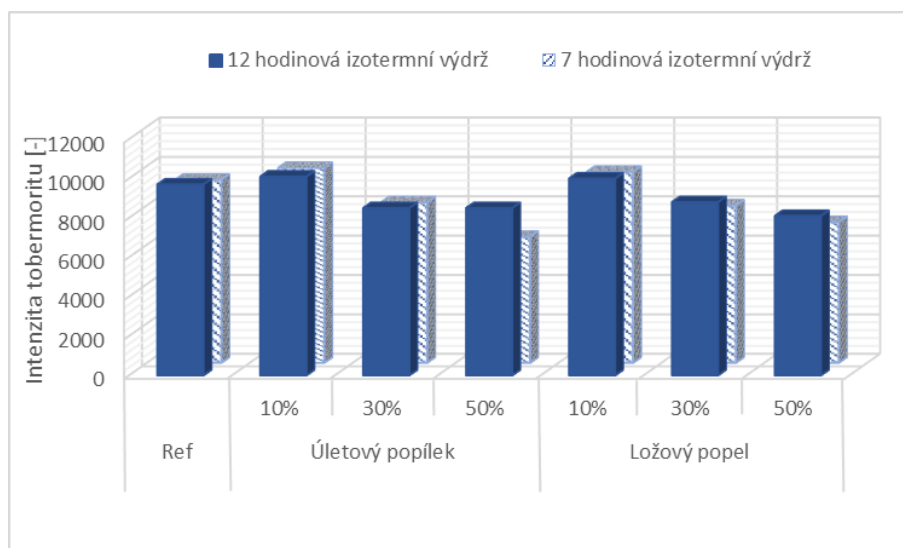
Z grafu lze sledovat klesající lineární trend pevností v tlaku při vzrůstající příměsí fluidních popílků. Při 10% příměsí fluidního úletového a ložového popele je pevnost vzorků srovnatelná s pevností referenčního vzorku. Při 50% příměsí již pevnost razantně klesá. Tyto charakteristiky platí při 7 i 12 hodinové izotermní výdrži.

Při dalším srovnání autoklávovacích procesů je patrné, že při delší izotermní výdrži klesá pevnost v tlaku. Výsledky nejsou v souladu s předpokládaným výstupem, který predikoval zvyšující se pevnosti při delší autoklávovací době. Příčinou může být přeměna tobermoritu na xonotlit. Tato přeměna je sledována u dlouhých autoklávovacích časech a je doprovázena snížením pevností vzorků. [14]



Obrázek 3.: Objemová hmotnost vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí fluidních popelovin a referenčního vzorku.

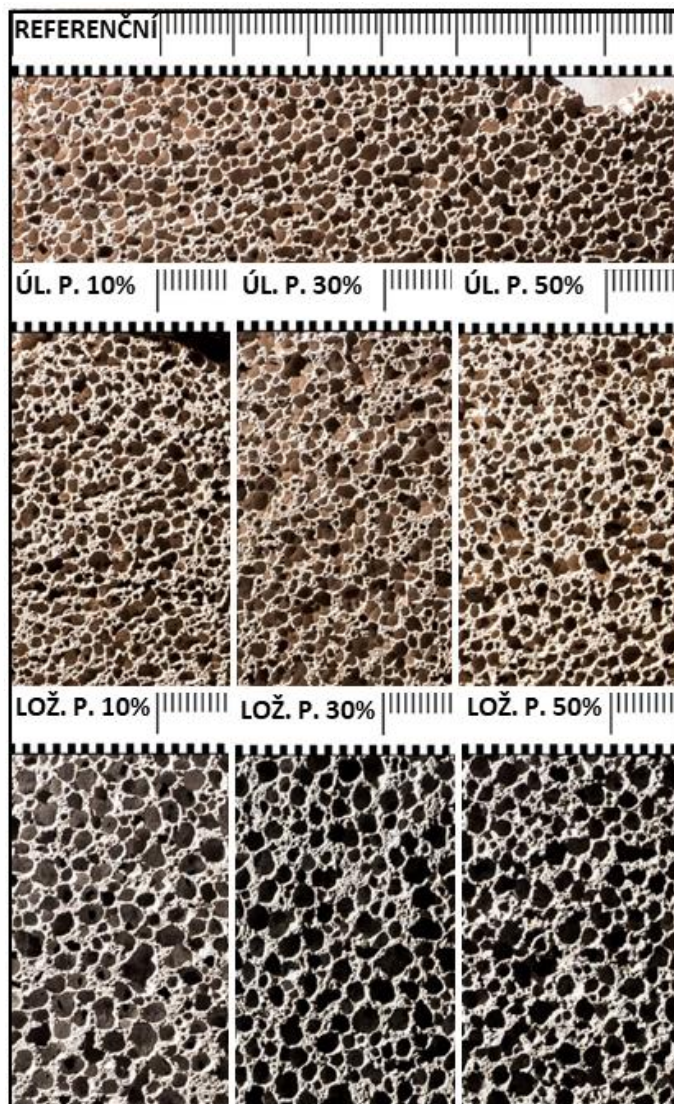
Objemová hmotnost vzorků se pohybuje v rozmezí 450-550 kg/m³. Receptura byla navržena na objemovou hmotnost 500 kg/m³ a výsledky jsou tak v souladu s požadovanými hodnotami. Při 7 a 12 hodinové izotermní výdrží se objemová hmotnost vzorků mění minimálně a lze tedy říct, že autoklávovací proces nemá na objemovou hmotnost viditelný vliv.



Obrázek 4.: Intenzita tobermoritu vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí fluidních popelovin a referenčního vzorku.

Intenzita píku tobermoritu určuje míru krystalizace výsledného minerálu. U 10% příměsí vzorků s fluidním úletovým a ložovým popelem dosahuje pík tobermoritu vyšší intenzity než u referenčního vzorku. Můžeme to pravděpodobně vysvětlit obsahem oxidu hlinitého ve fluidních popílcích. Oxid hlinitý, jak bylo popsáno v mnoha studiích, napomáhá tvorbě tobermoritu. Al ionty tvoří snáze vazbu s Si ionty a napomáhají tak tvorbě tobermoritických fází [3][10][11][12]. Při vyšších příměsích fluidních popelovin již však intenzita píku tobermoritu lineárně klesá. Je to pravděpodobně způsobeno nižším obsahem oxidu křemičitého v popílcích oproti křemičitému písku. Fluidní popílký také obsahují amorfní a tedy reaktivní oxid křemičitý, který se snáze rozpouští a mění tak konečnou morfologii výsledných produktů. Nízký obsah oxidu křemičitého a jeho vysoká rozpustnost má za následek změnu poměru oxidu vápenatého ku oxidu křemičitému, který významně ovlivňuje krystalizaci tobermoritických fází. [15]

Z výsledků je patrné, že při 12 hodinové izotermní výdrží autoklávovacího procesu je intenzita píku tobermoritu u všech vzorků vyšší než při 7 hodinové izotermní výdrží. Tento trend ovšem nekoreluje s výsledky pevností v tlaku vzorků. Byl vysloven předpoklad, že při delším autoklávovacím čase se tobermorit dále rozkládá na xonotlit, který vzorku propůjčuje nižší pevnostní charakteristiky. Toto tvrzení nebylo potvrzeno a snížení pevností tedy není způsobeno vlivem změny mikrostruktury. Příčina snížení pevností bude dále studována.



Obrázek 5.: Pórová struktura vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí fluidních popelovin a referenčního vzorku.

Rozložení makropórů referenčního vzorku je pravidelné a póry mají kulovitý charakter. Mezipórové stěny mají konstantní šířku. Vzorky s příměsí fluidního úletového popílku mají podobné rozložení pórů jako referenční vzorek. V porovnání s referenčním vzorkem lze ale sledovat propojování makropórů u vzorku s 10%, 30% i 50% příměsí úletového popílku. Při 30% a 50% příměsí je navíc patrný vznik menších pórů, které nepravidelně prostupují póry s větším průměrem. Vliv pórové struktury má významný vliv na pevnosti vzorků a nepravidelná struktura makropórů je jednou z příčin snížení pevností vzorků.

Vzorky s příměsí fluidního ložového popela obsahují makropóry s větším průměrem než referenční vzorek. Vznik větších pórů má za následek vyšší obsah volného vápna v ložovém popelu. Vápno zvyšuje teplotu směsi a je tak podpořena chemická reakce hliníkového prášku. U vzorků s ložovým popelem je také patrná širší mezipórová stěna, díky které dosáhl vzorek s 10% příměsí fluidního popela srovnatelných pevností jako referenční vzorek i přes výrazné zvětšení průměru makropórů.

4. Závěr

Výzkum byl zaměřen na vliv příměsí fluidního úletového a ložového popele na fyzikálně mechanické vlastnosti a mikrostrukturu pórobetonu. Výsledky ukázaly možnost příměsí fluidních popelovin až do 10 %. Při této příměsí má fluidní úletový i ložový popel pozitivní vliv na krystalizaci tobermoritu. Pevnosti v tlaku vzorků jsou při 10% příměsí srovnatelné s referenčním vzorkem.

Dále byl sledován vliv délky izotermní výdrže autoklávovacího procesu na vlastnosti vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí fluidních popelovin. Optimální délka výdrže byla stanovena na 7 hodin.

Poděkování

Tento výsledek byl realizován s finanční podporou v rámci projektu FAST-J-18-5455 "Vliv příměsí druhotných surovin na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu" a v rámci projektu FV10284 „Pokročilá technologie pískového pórobetonu s podílem druhotných surovin a efektivnějším využitím přírodních zdrojů“.

Literatura

- [1] DILMORE, R. M.; NEUFELD, R. D.: Autoclaved Aerated Concrete Produced with Low NO_x Burner/Selective Catalytic Reduction Fly Ash. *Journal of Energy Engineering* 2001, 127(2), 37-50. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9402(2001)127:2(37).
- [2] HOLT, E.; RAVIO, P.: Use of gasification residues in aerated autoclaved concrete. *Cement and Concrete Research* 2005, 35(4), 796-802. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.05.005.
- [3] HUANG, X.; NI, W.; CUI, W.; WANG, Z.; ZHU, L.: Preparation of autoclaved aerated concrete using copper tailings and blast furnace slag. *Construction and Building Materials* 2012, 27(1), 1-5. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.034.
- [4] MA, B.; CAI, L.; LI, X.; JIAN, S.: Utilization of iron tailings as substitute in autoclaved aerated concrete: physico-mechanical and microstructure of hydration products. *Journal of Cleaner Production* 2016, 127, 162-171. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.03.172. ISSN 09596526.
- [5] SONG, Y.; LI, B.; YANG, E.; LIU, Y.; DING, T.: Feasibility study on utilization of municipal solid waste incineration bottom ash as aerating agent for the production of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Composites* 2015, 56, 51-58. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.006.
- [6] WANG, CH.; NI, W.; ZHANG, S.; WANG, S.; GAI, G.; WANG, W.: Preparation and properties of autoclaved aerated concrete using coal gangue and ironore tailings. *Construction and Building Materials* 2016, 104, 109-115. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.041.

- [7] NARAYANAN, N.; RAMAMURTHY, K.: Structure and properties of aerated concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*. 2000, 22(5), 321-329. DOI: 10.1016/S0958-9465(00)00016-0.
- [8] ALEXANDERSON, J.: Relations between structure and mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research* 1979, 9(4), 507-514 -04. DOI: 10.1016/0008-8846(79)90049-8.
- [9] Drochytka, R.: *Lehké stavební látky* 1993. Brno, Vysoké učení technické. 1993. 124 s. ISBN 80-214-0514-7.
- [10] BARNES, S. M. W.; SCHEETZ, B.: (1989). The Chemistry of Al-Tobermorite and its Coexisting Phases AT 175 °C. *Proceeding Library Archive* 1989, 179-243, DOI: 10.1557/PROC-179-243
- [11] CAI, L.; MA, B.; LI, X.; LV, Y.; LIU, Z.; JIAN, S.: Mechanical and hydration characteristics of autoclaved aerated concrete (AAC) containing iron-tailings: Effect of content and fineness. *Construction and Building Materials* 2016, 128, 361-372. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.031.
- [12] SIAUCIUNAS R., BALTUSNIKAS, A.: Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research* 2003, 33, 1789-1793. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00200-X
- [13] OPRAVIL, T. Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí. Brno, 2005. Diplomová práce. FCH VUT.
- [14] SERHAT, B. M.; DEMIR, I.; KAHRAMAN, E.; GORHAN, G.: Utilization potential of fly ash together with silica fume in autoclaved aerated concrete production. *KSCE Journal of Civil Engineering* 2014, 18(1), 47-52. DOI: 10.1007/s12205-014-0392-7.
- [15] SONG, Y.; GUO, CH.; QIAN, J.; DING, T.: Effect of the Ca-to-Si ratio on the properties of autoclaved aerated concrete containing coal fly ash from circulating fluidized bed combustion boiler. *Construction and Building Materials* 2015, 83, 136-142. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.077.

Kontakt

Ing. PAVLÍNA ŠEBESTOVÁ, mail: sebestova.p@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. VÍT ČERNÝ, mail: cerny.v@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

VÝVOJ STATICKÉHO MODULU PRUŽNOSTI HVFAC

DEVELOPMENT OF THE HVFAC MODULUF OF ELASTICITY

Martin Ťažký, Rudolf Hela

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

HVFAC jsou v rámci jednotného celosvětového pojmenování označeny betony s vysokým obsahem popílku. Procentuální zastoupení popílku vzhledem k dávce cementu je nejméně v poměru 1:1. V rámci experimentu bylo provedeno dlouhodobé sledování vývoje statického modulu pružnosti v tlaku a pevnosti v tlaku. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že ani při 360 dnech není vývoj pevnostních parametrů těchto betonů zastaven.

Annotation:

Concretes with high fly ash content are within a unified world nomenclature often referred to as HVFAC. These concretes are characterized by the percentage of fly ash as an active admixture relative to a cement dose of at least in a ratio of 1:1. In the experiment, long-term monitoring of the development static modulus of compressive elasticity and compressive strength, was performer. The results clearly show that even after 360 days the development of the strength parameters of these concretes is not stopped.

Klíčová slova:

HVFAC, vysokoteplotní popílek, modul pružnosti, index účinnosti, pucolánová aktivita

Keywords:

HVFAC, high temperature fly ash, modulus of elasticity, efficiency index, pozzolan

1. Úvod

Využití betonů označených jako HVFAC spadá do oblasti staveb s nutnou redukcí vývinu hydratačního tepla. Ačkoliv se vysokoteplotní úletový popílek řadí mezi aktivní příměsi s pucolánovou aktivitou, je při jeho použití jako náhrady cementu nutné počítat se znatelně pomalejším vývojem pevností. Díky tomu není vhodné tyto betony používat tam, kde se očekává rychlý vývin pevností a uvedení celé betonové konstrukce do provozu. V rámci staveb, u kterých je nezbytné redukovat vývin hydratační teploty, tedy u masivních betonových konstrukcí, je však dobrý předpoklad k dlouhodobému vývoji pevnostních charakteristik betonů. Jako konkrétní oblast využití HVFAC ve stavebnictví lze jmenovat masivní prvky vodohospodářských staveb. Již z historického hlediska se využití betonů s přídavkem popílku osvědčilo jak v rámci České republiky, stavba betonové přehradní vodního díla Orlík 0, tak v rámci velkých stavebních světových děl, vodní dílo Hooverova přehrada 0. U těchto masivních betonových konstrukcí byl dobrý předpoklad k využití vysoké dávky vysokoteplotního popílku jako pucolánové příměsi a využití jeho schopnosti redukovat vývoj hydratačního tepla a pucolánové reakce. Několik výzkumných prací poté potvrzuje, že pucolánová aktivita popílku použitého pro výstavbu přehradní hráze vodního díla Orlík v roce 1956 není ani po 50 letech od výstavby ukončena a použité betony vykazují velice příznivé fyzikálně-mechanické parametry 0.

Dnes jsou na betony obecně kladeny vyšší nároky, než tomu bylo dříve. Z hlediska žádoucí pucolánové reakce vysokoteplotního popílku se většina výzkumníků shoduje, že přínos vysokoteplotního popílku pro výrobu betonu je z hlediska jeho následných mechanických parametrů a trvanlivosti velmi výrazný 0. Tato skutečnost je dále umocněna při celkové optimalizaci jeho dávkování s ohledem na hutnost celé pojivové složky 0. Z pohledu ekonomického a ekologického se jako nejúčinnější varianta jeví právě výroba HVFAC, přičemž mnoho výzkumných prací poukazuje nejen na jejich vhodné mechanické parametry v rámci dlouhého časového horizontu, ale taktéž na výhodné ovlivnění čerstvé betonové směsi a následně její trvanlivosti 0.

Stále častěji se objevují nová specifika daná projektanty na betony určené pro složité průmyslové stavby. Jedním z těchto specifíků je bezesporu hodnota statického modulu pružnosti v tlaku, s níž dnes projektanti v rámci návrhu staveb počítají. Přesně známé hodnoty modulu pružnosti betonu v tlaku jsou dnes nezbytné u staveb namáhaných na dynamické a cyklické zatěžování. Vodohospodářské stavby pro jejichž stavbu jsou použity betony HVFAC jsou bezesporu vystaveny tomuto způsobu namáhání. Z hlediska projektanta je však nutná znalost vývoje tohoto parametru při použití HVFAC zejména z dlouhodobého časového hlediska až v rámci několika let, než dojde ke skutečnému zprovoznění stavby a vystavení ji tak popsánému způsobu namáhání. Předšlé výzkumy prokázaly, že je-li kladen navíc důraz na optimalizované dávkování popílku při výrobě betonové směsi, dosahují již po 90 dnech takto navržené HVFAC obdobných hodnot modulů pružnosti jako betony zcela bez popílku 0.

2. Experiment

V rámci experimentu bylo navrženo a vyrobeno celkem 5 betonových směsí, které se od sebe lišily množství náhradou cementu vysokoteplotním popílkem. Všechny navržené směsi se skládaly ze 3 frakcí kameniva, konkrétně z frakce 0-4 mm (kopaný písek z lokality Žabčice), 4-8 mm a 8-16 mm (drcené kamenivo z lokality Olbramovice). Poměrové zastoupení těchto frakcí kameniva zůstávalo neměnné pro všechny navržené betonové směsi a lišila se pouze celková dávka kameniva s ohledem na dodržení rovnice absolutních objemů. Konstantní procentuální zastoupení jednotlivých frakcí kameniva bylo voleno s ohledem na stanovení pouze vlivu měnicího se množství popílku zejména na statický modul pružnosti v tlaku.

Jako pojivové složky byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R z produkce cementárny Ladce a vysokoteplotní úletový popílek z tepelné elektrárny Rybník na území Polska. Tento popílek je distribuován výrobcem jako popílek do betonu dle EN 450-1 0 a jedná se o úletový popílek ze spalování převážně černého uhlí.

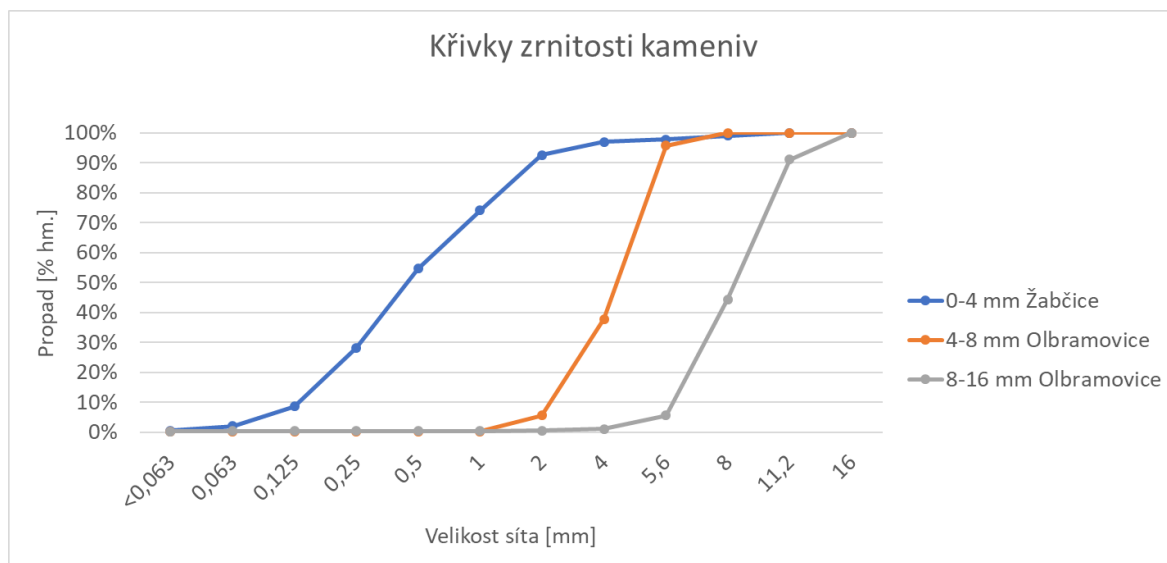
Referenční záměs pouze z portlandského cementu byla navržena na pevnostní třídu C 50/60 při konzistenci cca 160 mm sednutí kužele. Ostatní receptury byly navrženy na stejnou konzistenci s náhradou cementu 25, 40, 55 a 70 % z hmotnosti cementu. U betonových směsí byl sledován vývoj pevnosti v tlaku a statický modul pružnosti v tlaku při stáří 7, 28, 90, 180 a 360 dní. Vzorky byly po celou dobu uloženy ve vodním prostředí.

2.1. Analýza vstupních surovin

Před návrhem betonových směsí byla všechna použitá kameniva podrobena základním fyzikálním zkouškám. Jedná se o stanovení zrnitosti síťovým rozborem dle EN 933-1 0 a stanovení objemové hmotnosti zrn a nasákavosti kameniva dle EN 1097-6 0.

U použitého vysokoteplotního popílku byla stanovena jeho ztráta žiháním, jemnost a index účinnost po 7, 28 a 90 dnech dle EN 450-1 0.

Všechny výsledky jsou přehledně zobrazeny v následujících tabulkách a grafu.



Obrázek 1.: Křivky zrnitosti použitých kameniv

Tabulka 1.: Fyzikální parametry použitých kameniv

Označení	Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Nasákavost 24h [%]
0-4 Žabčice	2560	0,3
4-8 Olbramovice	2660	0,5
8-16 Olbramovice	2680	0,5

Tabulka 2.: Fyzikálně-mechanické parametry popílku Rybník

Označení	Měrná hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Ztráta žiháním [%]	Jemnost [%]	Index účinnosti [%]		
				7D	28D	90D
Pop Rybník	2120	2,6	34,6	85,8	83,9	81,6

Z výsledků zkoušek provedených na vysokoteplotním popílku pocházejícím z produkce tepelné elektrárny Rybník je zřejmé, že analyzovaný popílek naplňuje parametry normy EN 450-1 0 a vykazuje velice příznivé hodnoty indexu účinnosti již v rané době zrání vzorků.

2.2. Výroba betonových směsí

Na základě výsledků získaných při analýze vstupních surovin bylo navrženo celkem 5 betonových směsí odlišující se od sebe pouze procentuální náhradou cementu vysokoteplotním popíllem jako aktivní příměsí. U receptur došlo rovněž k drobné korekci dávky záměsové vody a superplastifikační přísady (dále SP) na bázi polykarboxylátu za účelem dosažení požadovaného stupně konzistence. Následující tabulka 3 obsahuje přesné složení jednotlivých betonových směsí a výsledek konzistence sednutím kužele v čase 5 minut.

Tabulka 3.: Receptury betonových směsí a vlastnosti ČB

Označení/složka	REF	P25	P40	P55	P70
CEM I 42,5 R Ladce [%]	100	75	60	45	30
Pop Rybník [%]	-	25	40	55	70
0-4 Žabčice [%]	40				
4-8 Olbramovice [%]	15				
8-16 Olbramovice [%]	45				
w [-]*	0,39	0,36	0,36	0,37	0,40
SP [-]*	0,80	0,67	0,63	0,65	0,77
Sednutí kužele [mm]	160	150	160	160	170

*pozn.: počítáno z množství pojivové složky (cement + popílek)

Na betonech v čerstvém stavu byla po 5 minutách od jejich výroby stanovena konzistence metodou sednutí kužele dle EN 12 350-2 0. Všechny směsi byly vyrobeny s konzistencí cca 160 mm, tedy na rozmezí stupně konzistence S3 a S4.

2.3. Pevnost v tlaku a statický modul pružnosti

Z betonových směsí byly vyrobeny zkušební tělesa tvaru krychle o hraně 150 mm a tvaru hranolu o rozměrech 100 x 100 x 400 mm. Tato tělesa byla ihned po odformování uložena do vody o teplotě 20 °C. Na zkušebních tělesech byly ve stáří 7, 28, 90, 180 a 360 dní provedeny následující zkoušky:

- Stanovení objemové hmotnosti ztvrdlého betonu dle EN 12 390-7 0,
- Stanovení pevnosti v tlaku ztvrdlého betonu dle EN 12 390-3 0,
- Stanovení statického modulu pružnosti v tlaku dle ISO 1920-10 0.

Statický modul pružnosti v tlaku byl proveden ve všech jmenovaných stářích vyjma 7 dnů z důvodu malé pevnosti některých zkušebních záměsí. Modul pružnosti byl stanoven na tělesech tvaru hranolu o rozměrech 100 x 100 x 400 mm s roztečí zkušebního zařízení 200 mm, jak zachycuje následující ilustrativní obrázek 2.



Obrázek 2.: Uložení zkušebního tělesa při zkoušce stanovení statického modulu pružnosti v tlaku

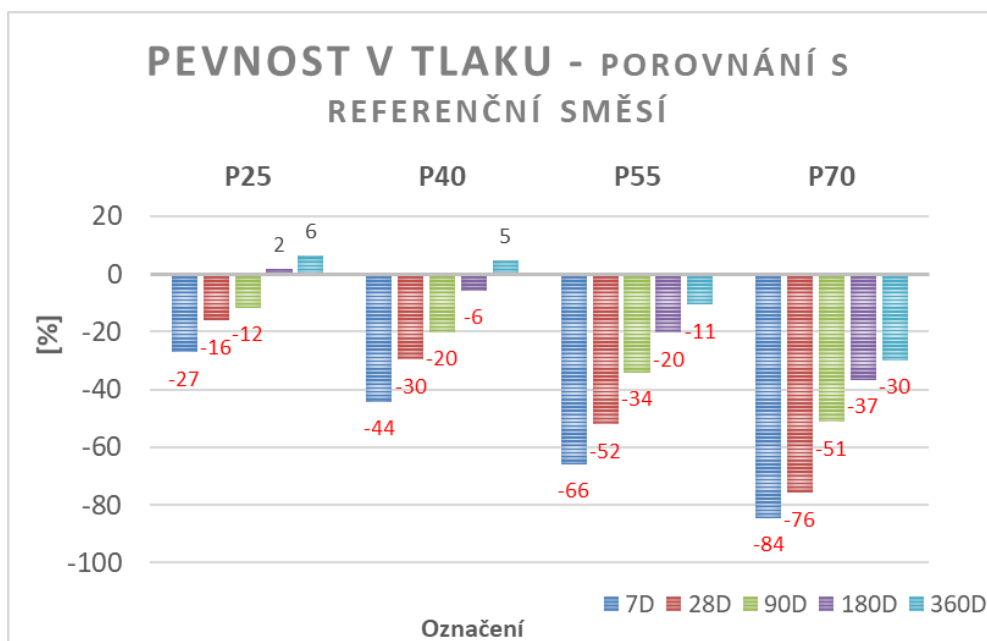
Pro zajištění rovinnosti zatěžovaných ploch zkušebních hranolů při zkoušce byly tyto plochy upraveny zabroušením.

Všechny jmenované zkoušky byly vždy prováděny v počtu 3 zkušebních těles a následující tabulka 4 zobrazuje průměrné hodnoty z těchto stanovení.

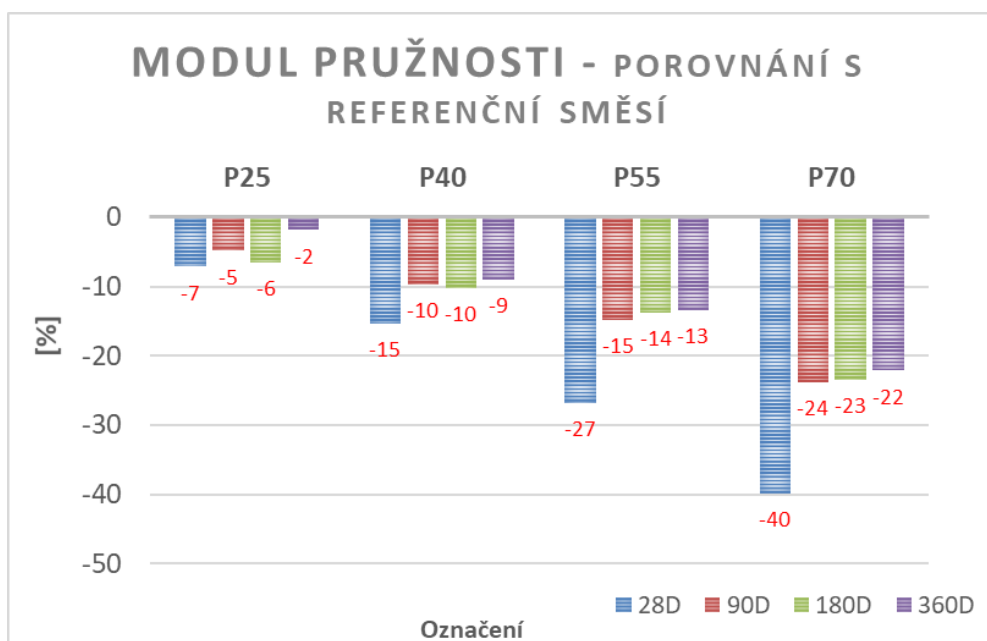
Tabulka 4.: Výsledné hodnoty fyzikálně-mechanických parametrů ztvrdlých betonů

Označení/parametr		REF	P25	P40	P55	P70
Objemová hmotnost ZB [kg·m ⁻³]	7D	2380	2300	2270	2230	2220
	28D	2380	2310	2290	2240	2220
	90D	2370	2310	2280	2250	2230
	180D	2380	2320	2300	2250	2230
	360D	2390	2330	2300	2260	2240
Pevnost v tlaku [MPa]	7D	71,7	52,3	40,0	24,5	11,2
	28D	77,4	64,9	54,4	37,1	18,8
	90D	78,7	76,4	69,2	57,1	42,2
	180D	80,0	81,3	75,3	63,7	50,6
	360D	81,6	86,9	85,4	72,9	57,2
Statický modul pružnosti v tlaku [GPa]	28D	34,1	31,7	28,9	25,0	20,5
	90D	35,3	33,6	31,9	30,0	26,9
	180D	37,8	35,4	34,0	32,6	29,0
	360D	38,0	37,3	34,6	32,9	26,6

Z výsledků provedených zkoušek jednoznačně vyplývá dlouhodobá pucolánová aktivita použitého vysokoteplotního popílku a klesající objemové hmotnosti ztvrdlého betonu s vyšším obsahem popílku. Nejvíce patrný je trend probíhající pucolánové reakce u receptur označených jako P55 a P70, u kterých je patrné, že se pucolánová reakce u použitého popílku začíná znatelně projevovat až po 28 dnech zrání. Aby byl tento trend přehlednější, zachycují následující obrázky 3 a 4 grafické vyjádření poklesu pevnosti jednotlivých receptur pro každé stáří oproti referenčnímu vzorku. Jedná se tedy o vyjádření modifikového indexu účinnosti popílku na betonech při jeho odlišné náhradě cementu.



Obrázek 3.: Procentuální porovnání pevností v tlaku betonů s popínkem a bez



Obrázek 4.: Procentuální porovnání statických modulů pružnosti v tlaku betonů s popínkem a bez

Budeme-li na výsledky zobrazené na obrázku 3 nahlížet z hlediska indexu účinnosti popínku, měla by záměs označená jako P25, která obsahuje 25% náhradu cementu popínkem, vykazovat po 28 dnech maximální pokles pevnosti oproti referenčnímu vzorku o 25 % a po 90 o 20 %. Z tohoto pohledu lze použitý vysokoteplotní popílek hodnotit jako vysoce aktivní, protože dosažené výsledky tyto hodnoty jednoznačně převyšují. Tyto hodnoty byly po 90 dnech naplněny rovněž u směsi se 40% náhradou cementu popínkem (P40). Pevnosti v tlaku

obou těchto směsí dokonce již po 180 dnech zrání jsou srovnatelné s pevností v tlaku referenčního vzorku.

V případě betonů s náhradou více než 50 % (P55 a P70), tedy HVFAC, je zřejmý velice výrazný pokles pevnosti v tlaku v prvních dnech zrání směsí. Avšak mezi 28 a 90 dny zrání je patrný efekt probíhající pucolánové reakce a po 360 dnech betony i s extrémní 70% náhradou cementu vysokoteplotním popílkem se svou pevností vyskytují na pomezí hranice vysokopevnostních betonů.

Obrázek 4 obsahuje grafické porovnání výsledných statických modulů pružnosti v tlaku směsí s popílkem s referenční záměsí. Porovnání výsledných hodnot statických modulů pružnosti v tlaku podává obraz o využití betonů s vysokým obsahem popílku (HVFAC) pro konstrukce, u kterých je kladen důraz na vysokou hodnotu modulu pružnosti. Provedený experiment prokázal, že v případě hodnot statických modulů pružnosti v tlaku nelze počítat s tak výrazným efektem pucolánové reakce jako v případě prostých pevností v tlaku. Ačkoliv je z výsledků u všech směsí obsahujících popílek, u směsí HVFAC mnohem výrazněji, patrné, že mezi 28 a 90 dny zrání došlo k výraznému nárůstu modulu pružnosti, dále se již tato hodnota výrazněji referenčnímu vzorku zcela bez popílku nepřibližuje. Tato skutečnost je do jisté míry dána samotnou skladbou betonové směsi, kdy pro objasnění vlivu náhrady cementu popílkem zůstávalo pro všechny směsi rozložení jednotlivých frakcí kameniv konstantní. Vyšší náhrada popílku, který má výrazně nižší měrnou hmotnost než cement, má však za důsledek zvyšování objemu pojivové složky na úkor kameniva, jakožto hlavního nositele modulu pružnosti kompozitu. Z hlediska praxe a navýšení výsledných hodnot mechanických parametrů by bylo vhodnější úměrně s rostoucím množstvím popílku měnit zastoupení jednotlivých frakcí kameniva směrem k vyšším dávkám frakce 8-16 mm na úkor frakce 0-4 mm. Tento přístup by však znemožnil zhodnotit pouze dopad pucolánové reakce popílku na výsledné mechanické parametry kompozitů, což bylo prioritou experimentu.

3. Závěr

V rámci provedeného experimentu byl sledován vliv náhrady cementu vysokoteplotním popílkem v různých dávkách odpovídajících taktéž návrhu HVFAC na fyzikálně-mechanické parametry v časovém úseku do 360 dní. Konkrétně se jednalo o stanovení pevnosti v tlaku a stanovení statického modulu pružnosti v tlaku.

Výsledky jednoznačně prokázaly obecně publikované skutečnosti mnoha tuzemskými i zahraničními vědci a poukázaly zejména na velice dobrou pucolánovou aktivitu použitého vysokoteplotního popílku. Analýza vývoje statického modulu pružnosti betonu v tlaku prokázala skutečnost, že ani velice aktivní popílek z pohledu jeho indexu účinnosti, tedy probíhající pucolánové reakce, nemůže zabezpečit rostoucí hodnotu modulu pružnosti, která by se přibližovala hodnotě referenčního vzorku zcela bez popílku, a to ani z dlouhodobého časového hlediska. Obecně je tato skutečnost přisuzována faktu, že hlavním nositelem vysokých hodnot statického modulu pružnosti betonu v tlaku je použité kamenivo (zejména frakce s D_{\max} větším než 16 mm) a ani cementový kámen, který je neustále vytvrzován rostoucími C-S-H gely vznikajícími pucolánovou reakcí popílku, nevykazuje dostatečné hodnoty modulu pružnosti. Z provedeného experimentu je patrné, že hodnota modulu

pružnosti cementového kamene byla prakticky vyčerpána u všech vzorků po 90 dnech zrání a jeho další vytvrzování již nepřináší hodnotu vyšší než kamenivo v kompozitu obsažené. Z tohoto pohledu je zřejmé, že mají-li betony HVFAC vykazovat vysoké hodnoty modulů pružnosti je třeba na úkor vzrůstajícího objemu cementového tmele díky jejich přítomnosti upravit rozložení jednotlivých frakcí s ohledem na vyšší dávky hrubých kameniv.

Poděkování

Tento příspěvek byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu v programu TRIO s ev. číslem FV20019 a názvem „Optimalizace granulometrie jemných částic v betonu pro získání vysokohodnotných betonů“.

Literatura

- [1] ŠMILAUER, V., Utilization of fly ash for massive concrete structures, in Beton TKS 2/2014, ISSN 1213-3116, Beton TKS, Praha, 2014
- [2] BABOT, T.; PLIAN, D.; JUDELE, L., Environmental impact of concrete. In Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Constructions. Architecture Section, Tome LV (LIX), Fascicle 4, 2009.
- [3] ZOBAL, O.; KOPECKÝ, L.; PADEVĚT, P.; ŠMILAUER, V.; BITTNAR, Z., Analysis of concrete from the body of the Orlik dam after fifty years, in Beton TKS 2/2014, ISSN 1213-3116, Beton TKS, Praha, 2014
- [4] MADHAVI, CH.; SWAMY RAJU, L.; MATHUR, D., Durability and Strength Properties of High Volume Fly Ash Concrete, Journal of Civil Engineering Research, Vol. 4 No. 2A, 2014
- [5] ŤAŽKÝ, M.; HELA, R., Development of structural concrete with fly ash - mixing of different particle-size fractions of fly ash and cement, kapitola v Fly ash - properties, analysis and performance, ISBN 9781536105162, Nova Publisher, Inc., New York, USA, 2017
- [6] HOLMAN, K., JEFFERY & MYERS, J., Comparative Study on the Mechanical and Durability Behavior of High-Volume Fly Ash Concrete versus Conventional Concrete, In First International Conference on Concrete Sustainability (ICCS 2013), Tokyo, Japan, 2013.
- [7] HELA, R.; ŤAŽKÝ, M.; BODNÁROVÁ, L., Possibilities of determination of optimal dosage of power plant fly ash for concrete, in Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering), ISSN 2180-3722, 2016
- [8] EN 450-1. Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria, 2013
- [9] EN 933-1. Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution – Sieving method, 2012
- [10] EN 1097-6. Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption, 2014
- [11] EN 12350-2. Testing fresh concrete - Part 2: Slump-test, 2009.
- [12] EN 12390-7. Testing hardened concrete - Part 7: Density of hardened concrete, 2009.

[13] EN 12390-3. Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens, 2009.

[14] ISO 1920-10. Testing of concrete - Part 10: Determination of static modulus of elasticity in compression, 2016

Kontakt

Ing. MARTIN ŤAŽKÝ., mail: tazky.m@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Prof. Ing. RUDOLF HELA, CSc., mail: hela.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

VLASTNOSTI STAVEBNÍCH HMOT Z HLEDISKA ÚHLU VNITŘNÍHO TŘENÍ

PROPERTIES OF BUILDING MATERIALS IN TERMS OF ANGLE OF INTERNAL FRICTION

**Jiří Zegzulka¹, Rostislav Drochytka², Jan Nečas¹,
Rostislav Prokeš¹, Jiří Rozbroj¹, Vít Černý²**

¹VŠB-Technická Universita Ostrava, Centrum ENET

²Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Anotace:

Za zcela stejných podmínek bylo měřeno několik stavebních hmot, které byly charakterizovány pomocí úhlu vnitřního tření. S pomocí naměřených rozsahů hodnot těchto úhlů vnitřního tření spolu s dalšími parametry byl určen charakter tokových vlastností materiálů spolu se stabilitou toku při proměnném zatížení. Ze souboru měření byl stanoven obecný popis a porovnání sady vzorků zkoumaných stavebních hmot z hlediska tokových vlastností a úhlu vnitřního tření.

Annotation:

Several building materials were characterized by an angle of internal friction under completely identical conditions. Flow properties of materials and their flowability under variable load were determined based on measured values ranges of internal friction angles and other parameters. The general description and comparison of the samples was determined from the data set in terms of flow properties and internal friction angles of building materials.

Klíčová slova:

Úhel vnitřního tření, tření, tokové vlastnosti, stavební hmoty.

Keywords:

Angle of internal friction, friction, flow properties, building materials.

1. Úvod

Stavební hmoty lze charakterizovat podle mnoha hledisek. Z hlediska stavby hmoty je vhodné se zaměřit na parametry dále využitelné např. v dopravě a skladování. V těchto oblastech dominují mechanicko-fyzikální vlastnosti [1, 2]. Jsou to základní vlastnosti dále využitelné pro procesní aplikace jako jsou např. míchání [3] ale i technologické úpravy nebo vývoj nových stavebních materiálů a směsí [4, 5]. Dominantními parametry jsou zejména tokové a objemové parametry. Lze zcela charakterizovat tyto vlastnosti a předvídat případná chování a reakce na změnu vnějších parametrů [6]. Většina stavebních hmot má nestálé mechanicko-fyzikální vlastnosti, pokud je vystavena vnějším vlivům okolního prostředí. Například proměnná vlhkost okolí spolu s rozdílnou granulometrií a hustotou materiálu má zásadní vliv na to, jak je ve výsledku tento materiál ve svých vrstvách kohezivní. Tyto parametry mají z hlediska procesů dopravy a skladování zásadní vliv.

Základní charakterizace tokových vlastností v průmyslu a vědě se ve většině případů provádí na smykových strojích a testerech. Asi nejpoužívanějšími typy jsou rotační Ring Shear tester RST [7-9], PFT Powder Flow tester [9, 12] a FT4 Powder Rheometer [9, 10]. Jako přímý smykový stroj se nejčastěji využívá Jenike [9, 11].

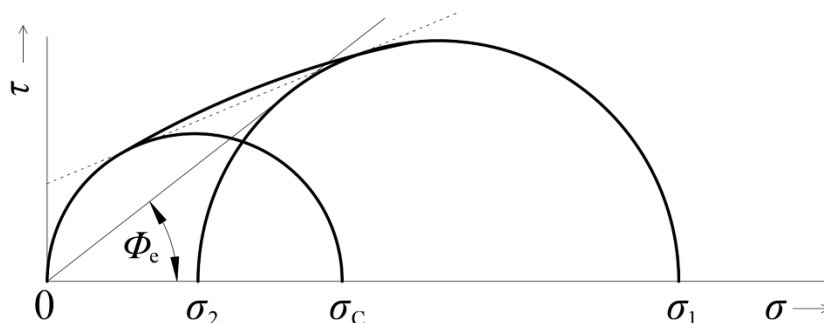
V moderní době, kde se uplatňují možnosti automatizovaného řízení, kontroly a užití moderních informačních technologií je znalost a charakterizace vlastností materiálů zásadní pro tyto aplikace. Trend směřuje k ekonomicky, ekologicky a z hlediska celkového hospodářství k efektivnějšímu přístupu ve všech oblastech.

2. Metody a experimenty

Pro experimenty v této práci byl použit smykový tester s rotačním principem PFT Powder Flow tester [13]. Na obrázku 1 je zobrazeno toto zařízení. PFT je považováno za velmi vhodné a reprezentativní zařízení z hlediska testování a charakterizace toku práškových materiálů. Zjišťování tokových parametrů vychází z napěťových vztahů normálového σ [kPa] a smykového τ [kPa] zatížení vyobrazeného pomocí Mohrových kružnic napětí na obrázku 2.



Obrázek 1.: Zařízení PFT Powder Flow Tester, vlevo smyková cela, vpravo celkový pohled



Obrázek 2.: Schématické zobrazení Mohrových kružnic napětí

V experimentech byly použity skupiny a zástupci materiálů jako sádra, cementy, vápenec, popílký a další. Celkový počet těchto vzorků byl deset. Bylo možno zjišťovat hodnoty jako je efektivní úhel vnitřního tření Φ_e , hlavní napětí σ_1 , napětí meze kluzu σ_c , sypná hustota ρ_b a další. Φ_e je definován jako poměr tlaku σ_2 k tlaku σ_1 při ustáleném toku (rovnice 1) [6].

$$\sin \phi_e = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (1)$$

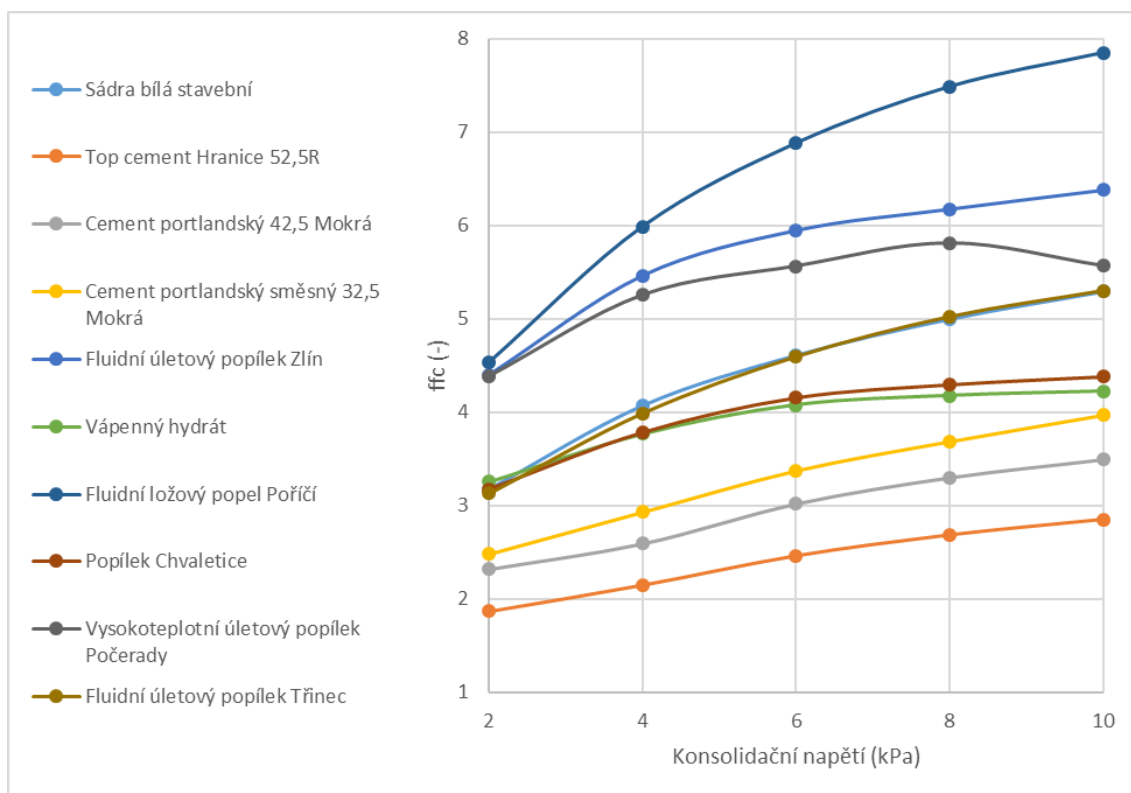
Každý vzorek byl celkově změřen desetkrát a úrovně konsolidačního tlaku byly 2, 4, 6, 8 a 10 kPa. Výsledná toková charakteristika měřených materiálů vychází z poměrů tlaků (rovnice 2).

$$ffc = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (2)$$

Dle získaných hodnot ffc se určuje netekoucí materiál pro $ffc < 1$, velmi kohezivní materiál pro $1 < ffc < 2$, kohezivní materiál pro $2 < ffc < 4$, lehce tekoucí materiál pro $4 < ffc < 10$ a materiál volně tekoucí pro $10 < ffc$ [7].

3. Výsledky a diskuse

Na obrázku 3 jsou hodnoty ffc v závislosti na velikosti konsolidačního zatížení od 2 do 10 kPa. Největší rozsah ffc vykazoval fluidní ložový popel Poříčí. Rozsah ffc pro tento materiál byl od 4.54 do 7.85. Nejmenší rozsah ffc od 3.26 do 4.22 byl zjištěn u vápenatého hydrátu. Z hlediska celkového rozsahu ffc pro všechny zkoumané vzorky bylo vytvořeno rozdělení v tabulce 1.



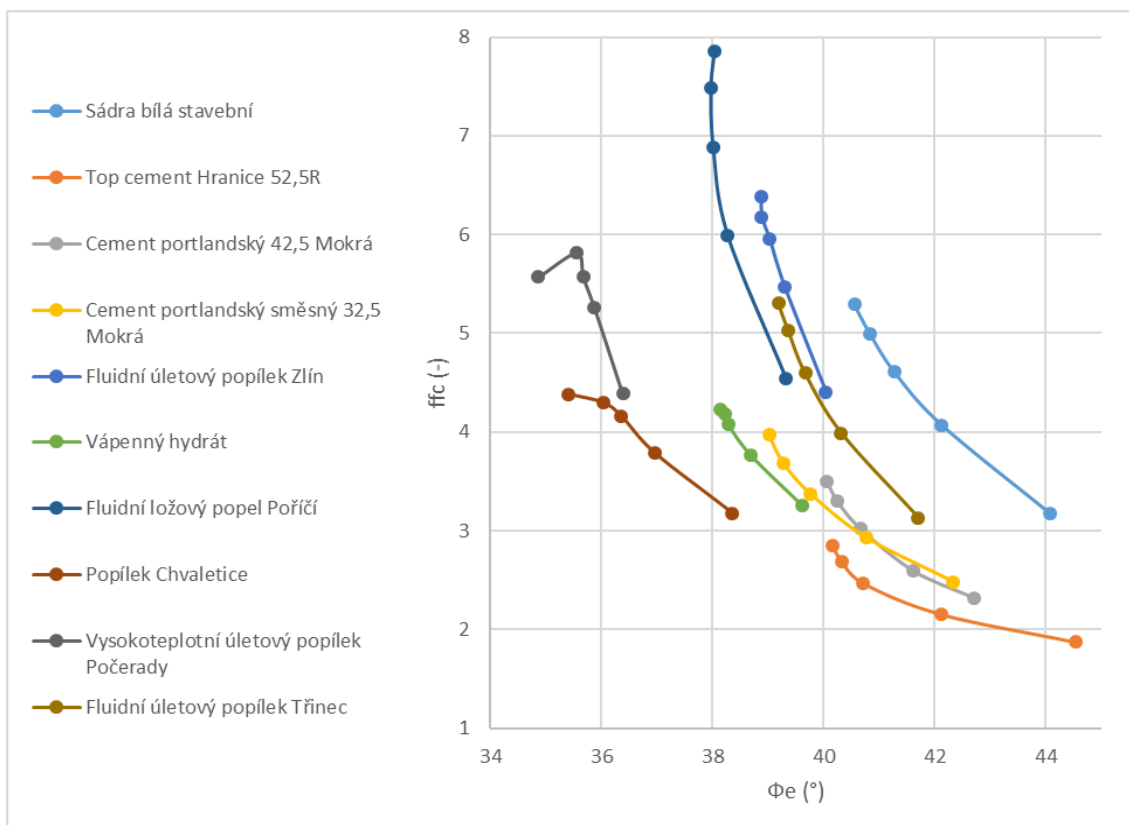
Obrázek 3.: Rozsahy ffc v závislosti na konsolidačním zatížení od 2 do 10 kPa

Cementy pokrývají oblast kohezivních materiálů v celém rozsahu konsolidačního zatížení. Pro nejnižší konsolidační zatížení 2 kPa bylo u vzorku s názvem Top cement Hranice 52,5R zjištěno zařazení jako velmi kohezivní materiál. Přejímovou oblast od kohezivních po lehce tekoucí materiály tvoří vzorky sádry, fluidního úletového popílku Třinec, popílku Chvaletice a vápenatého hydrátu. Vzorky fluidního ložového popelce Poříčí, fluidního úletového popílku Zlín a vysokoteplotního úletového popílku Počeradý patří do kategorie lehce tekoucí materiály. Všechny zkoušené materiály kromě popílku Počeradý vykazují u nejvyššího konsolidačního zatížení nejlepší tokovost. Popílek Počeradý dosahuje nejvyšší tokovosti u hodnoty konsolidačního napětí 8 kPa.

Tabulka 1.: Zařazení měřených vzorků do kategorie dle naměřených hodnot ffc

Top cement Hranice 52,5R	Velmi kohezivní (pouze pro konsolidační napětí 2 kPa)
Top cement Hranice 52,5R Cement portlandský 42,5 Mokrý Cement portlandský směsný 32,5 Mokrý	Kohezivní
Sádra bílá stavební Fluidní úletový popílek Třinec Popílek Chvaletice Vápenný hydrát	Kohezivní až lehce tekoucí
Fluidní ložový popel Poříčí Fluidní úletový popílek Zlín Vysokoteplotní úletový popílek Počerady	Lehce tekoucí

Na obrázku 4 je zobrazen vliv velikosti efektivního úhlu vnitřního tření Φ_e na ffc pro konsolidační zatížení od 2 do 10 kPa. Bylo zjištěno, že v pásmu rozsahu efektivního úhlu vnitřního tření Φ_e od 38 ° do 40 ° se vyskytují vzorky s nejširším rozsahem ffc . Je patrné, že pro jeden rozsah hodnot efektivního úhlu vnitřního tření Φ_e je možno nalézt materiály, které mají rozdílný tokový charakter. Taktéž bylo potvrzeno, že vzorky s kohezivními vlastnosti mají větší rozsahy efektivního úhlu vnitřního tření Φ_e .



Obrázek 4.: Rozsahy ffc v závislosti na efektivním úhlu vnitřního tření Φ_e při konsolidačním zatížení od 2 do 10 kPa

4. Závěr

S pomocí smykového PFT Powder Flow testeru byly ověřeny tokové vlastnosti stavebních materiálů. Bylo potvrzeno, že z hlediska charakterizace tokových vlastností je zapotřebí zjistit více na sobě vzájemně závislých veličin. Velmi důležitým hlediskem při charakterizaci tokovosti vzorků stavebních hmot je rozsah konsolidačních napětí. Jedině ten vystihuje stabilitu vlastností jako je toková charakteristika ffc a efektivní úhel vnitřního tření Φ_e . Z hlediska velikosti hodnot efektivního úhlu vnitřního tření Φ_e si mohou být materiály velmi podobné, ale mohou mít rozdílné kohezivní a tokové vlastnosti. Pro návrh inženýrských děl je zapotřebí znát tyto charakteristiky a aplikovat tyto znalosti efektivně.

Poděkování

Tento článek byl publikován za podpory projektu LO1404: Trvale udržitelný rozvoj Centra ENET a projektu SO2019/115: Výzkum v oblasti optimalizovaného návrhu dopravních a skladovacích procesů s užitím zkušebních zařízení a simulačních technik.

Literatura

- [1] SHAMLOU, P. A.: Handling of bulk solids: theory and practice. Elsevier. 2013. ISBN 0-407-01180-3.
- [2] MCGLINCHEY, D.: Characterisation of bulk solids. John Wiley & Sons. 2009. ISBN 0-8493-2437-8.
- [3] KAYE, B. H.: Powder mixing. Springer Science & Business Media. 1997. ISBN 978-0-412-40340-8.
- [4] MELICHAR, T.; BYDŽOVSKÝ, J.; KEPRDOVÁ, Š.: Study of alternative raw materials parameters for modification of cement bonded particleboards composition. Advanced Materials Research. 2013. p. 139-145. ISSN: 1022-6680.
- [5] ZACH, J.; SEDLMAJER, M.; DUFEK, Z.; BUBENÍK, J.: Development of light-weight concrete with utilization of foam glass based aggregate. Solid State Phenomena. 2018. p. 276-281. ISSN: 1662-9779.
- [6] SCHULZE, D.: Powders and bulk solids. Behaviour, Characterization, Storage and Flow. Springer. 2008. ISBN 978-3-540-73768-1.
- [7] SCHULZE, D.: Flow properties of powders and bulk solids. Braunschweig/Wolfenbützel, Germany: University of Applied Sciences, 2006.
- [8] LEUNG, L. Y.; MAO, C.; CHEN, L. P.; YANG, C. Y.: Precision of pharmaceutical powder flow measurement using ring shear tester: high variability is inherent to powders with low cohesion. Powder Technology. 2016. p. 920-926. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.07.028.
- [9] SALEHI, H.; BARLETTA, D.; POLETTI, M.: A comparison between powder flow property testers. Particuology. 2017. p. 10-20. DOI: 10.1016/j.partic.2016.08.003.

- [10] WANG, Y.; KOYNOV, S.; GLASSER, B. J.; MUZZIO, F. J. (2016). A method to analyze shear cell data of powders measured under different initial consolidation stresses. Powder Technology. 2016. p. 105-112. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.02.027.
- [11] SHI, H.; LUDING, S.; MAGNANIMO, V.: Limestone Powders Yielding and Steady State Resistance under shearing with different testers. in: 2nd International Conference on Powder, Granule and Bulk, 2016 (PGBSIA 2016), India, Jaipur. 2016.
- [12] XANTHAKIS, E.; VAN OMMEN, J. R.; AHRNÉ, L.: Flowability characterization of nanopowders. Powder technology. 2015. p. 156-163. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.08.015.
- [13] BERRY, R. J.; BRADLEY, M. S. A.; MCGREGOR, R. G.: Brookfield powder flow tester—Results of round robin tests with CRM-116 limestone powder. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering. 2015. p. 215-230. DOI: 10.1177/0954408914525387.

Kontakt

prof. Ing. JIŘÍ ZEGZULKA, CSc., mail: jiri.zegzulka@vsb.cz, VŠB-Technická Universita Ostrava, Centrum ENET, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba
Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

POLYMERNÍ NÁTĚROVÁ HMOTA S VYUŽITÍM POPÍLKŮ A NEBEZPEČNÝCH ODPADŮ

POLYMER COATING MATERIAL WITH FLY ASH AND HAZARDOUS WASTE UTILIZATION

**Tomáš Žlebek, Lenka Mészárosová, Jakub Hodul,
Rostislav Drochytka**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Anotace:

Snahou tohoto výzkumu bylo využít určité množství vhodně upravených nebezpečných odpadů jako plniva do polymerních nátěrových hmot na epoxidové bázi. Vzhledem k možnému uvolnění nebezpečných složek do okolního prostředí, je potřeba nebezpečný odpad solidifikovat/stabilizovat. Jako solidifikační činidlo byl použit fluidní filtrový popílek z tepelné elektrárny Kladno. Byly zvoleny dvě solidifikační cesty, přičemž jednou byla suchá homogenizace surovin a druhou bylo mokré sbalkování. Takto připravené plnivo bylo použito do polymerní nátěrové hmoty a stanovením vybraných mechanických parametrů byla ověřována jeho vhodnost.

Annotation:

The aim of presented research was utilization of a certain amount of suitable treated hazardous waste as fillers to polymer coatings based on epoxy resin. Due to a potential release of hazardous components to surrounding environment, the hazardous waste needs to be solidified/stabilized. The fly ash from a fluidized bed combustion, Kladno thermal power plant by-product, was used as a solidifying agent. Two solidification ways were chosen, one of which was the dry homogenisation of input raw materials and the other was wet granulation. The filler prepared by this way was used in the polymer coating and its suitability was verified by a determination of selected mechanical parameters.

Klíčová slova:

Epoxidová pryskyřice, solidifikační technologie, nebezpečný odpad, popílek, nátěrové hmoty.

Keywords:

Epoxy resin, solidification technology, hazardous waste, fly ash, coating materials.

1. Úvod

Materiály na polymerní bázi mají vynikající potenciál využití ve stavebnictví, tyto materiály mají vysoké pevnosti, vynikající odolnost, velice rychle se vytvrzují. [3]

Popílek je pevný zbytkový vedlejší produkt, vznikající při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Stejně jako většina normálních průmyslových vedlejších produktů se jedná o komplexní antropogenní materiál, při jehož zpracování je třeba se vyrovnat s řadou problémů, mezi něž je možné zařadit například toxicitu, která je způsobena přítomností různých organických i anorganických sloučenin, které jsou odvozeny od druhu použitého uhlí. [5] Jedná se o směs oxidů, bohatých na křemík (SiO_2), železo (Fe_2O_3) a hliník (Al_2O_3). [4] Zpráva, kterou vydala americká Správa energetických informací (US Energy Information Administration – USEIA, 2014), ukazuje, že průměrně 40 % veškeré celosvětově vyráběné energie je produkováno z uhlí. K největším producentům patří Indie a Čína. Rostoucí spotřeba energií s sebou přináší i markantní nárůst produkce popílku. Oproti roku 2005, kdy byla produkce popílku přibližně 500 milionů tun, vzrostla produkce v roce 2015 na 750 milionů tun. [8] [9] Toto obrovské množství vznikajícího popílku představuje závažnou ekologickou hrozbu spojenou s jeho skladováním a likvidací. [5]

Využitím popílku jako plnivové složky pro epoxidovou pryskyřici se zabývá celá řada autorů po celém světě. Například M. P. Krishna a kol. sledovali vliv působení různého dávkovacího poměru pryskyřice a plniva (popílku a dřevní moučky) na fyzikální a mechanické vlastnosti kompozitů. Zaznamenali, že nejen že s rostoucím množstvím plnivové složky klesá cena výsledného produktu, ale má i pozitivní vliv na jeho životnost. [1]

W. Lokuge a T. Aravintan zaznamenali, že při použití 0 – 10 % plniva ve formě popílku, dochází ke zlepšování fyzikálně-mechanických vlastností, dochází ale i k závěru, že další přídavek už vede k jejich zhoršování. [3]

2. Vstupní suroviny

2.1. Pojivová složka

Epoxidová pryskyřice PEN1

A:B = 2,3:1

Složka A (epoxidová pryskyřice) obsahuje: epoxidovou pryskyřici z bisfenolu A a epichlorhydrinu, nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici na bázi bisfenolu F, solventní naftu (ropnou), lehkou aromatickou.

Složka B (tvrdidlo) obsahuje: benzylalkohol m-fenylenbis (methylamin) fenol, 4,4'-(1-methylethyliden)bis-, oligometrický reakční produkt s 2-(chlormethyl)oxiranem, reakční produkt s 1,3-benzendimethanaminem, 4,4'-metylenbis (cykloxyloxyaminem).

2.2. Plnivová složka

- Plnivo připravené suchou homogenizací surovin (PS1)

První použitou technologií solidifikace byla suchá homogenizace jednotlivých složek. Bylo použito 10 % nebezpečného odpadu, vzniklého spalováním tuhého komunálního odpadu (end-produkt) a jako solidifikační činidlo byl zvolen filtrový fluidní popílek tepelné elektrárny Kladno. Směs byla homogenizována po dobu 48 hodin a následně bylo takto připravené plnivo použito do nátěrové hmoty. Díky tomu vzniklo plnivo s měrným povrchem $520 \text{ m}^2/\text{kg}$ a měrnou hmotností $2\,640 \text{ kg}/\text{m}^3$.



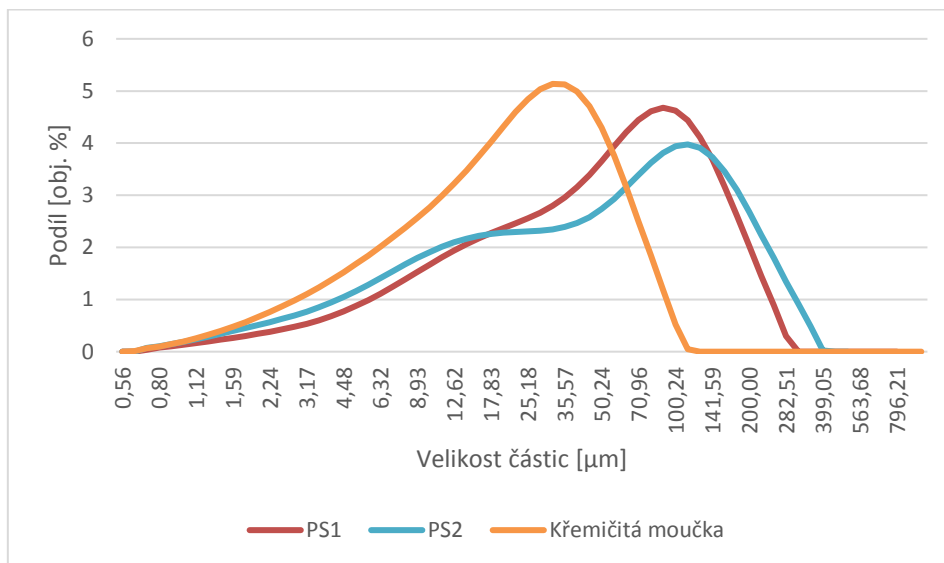
Obrázek 1.: Plnivo připravené suchou homogenizací surovin (PS1)

- Plnivo připravené mokrým sbalkováním surovin (PS2)

Druhou použitou technologií solidifikace bylo mokré sbalkování surovin. Bylo použito opět 10 % nebezpečného odpadu, vzniklého spalováním komunálního odpadu a jako solidifikační činidlo byl použit filtrový fluidní popílek a cement. Všechny suroviny byly na sbalkovacím talíři skrápěny vodou za vzniků sbalků. Tyto sbalky byly následně usušeny, pomlety na velmi jemnou frakci a takto připravené plnivo bylo použito do nátěrové hmoty. Měrný povrch takto připraveného plniva byl $980 \text{ m}^2/\text{kg}$ a měrná hmotnost $2\,600 \text{ kg}/\text{m}^3$.



Obrázek 2.: Sbalky připravené mokrým sbalkováním (PS2)

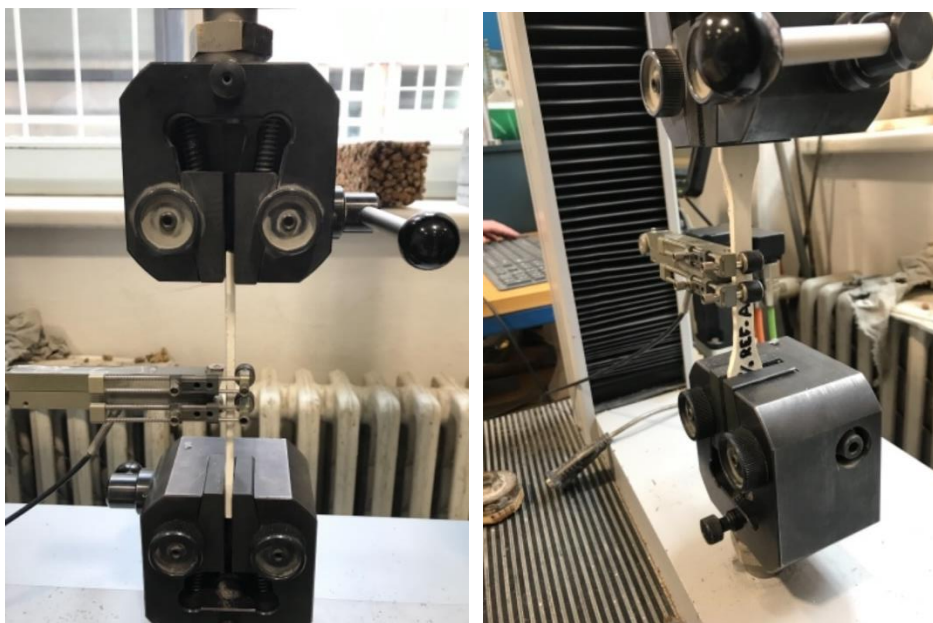


Obrázek 3.: Granulometrie vstupních surovin

3. Použité metody

3.1. Stanovení pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení

Tahové vlastnosti byly stanovovány podle normy ČSN EN ISO 527-1 Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy a ČSN EN ISO 527-2 Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Zatěžování probíhalo rychlostí 5 mm/min. Počáteční délka průtahoměru 25 mm.



Obrázek 4.: Stanovení pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení (REF)

3.2. Stanovení povrchové tvrdosti

Tvrdot byla měřena metodou Shore, která je založena na vtlačování hrotu tvrdoměru typu A (použití pro měkčí materiály) nebo typu D (použití pro tvrdší materiály). V našem případě byl použit tvrdoměr typu D. Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 868 Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdot Shore). Pro zkoušku byl použit tvrdoměr od společnosti TQC, model LD0551.



Obrázek 5.: Stanovení povrchové tvrdosti Shore D (PS1 25%)

3.3. Stanovení odolnosti vůči úderu

Tato zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 6272-1 Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) – Část 1: Zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku. Pro zjištění odolnosti proti úderu vyvíjeného kompozitního materiálu byly nanесeny vzorky hmot o tloušťce 4 mm na zkušební desky a po dokonalém vytvrzení byly podrobeny zkoušce padajícím závažím (1 kg) z různé výšky.



Obrázek 6.: Zařízení pro stanovení odolnosti vůči úderu (REF)

4. Diskuze o výsledcích

Tento článek popisuje výsledky, získané v rámci jedné části výzkumu vývoje speciálních nátěrových hmot s využitím upravených nebezpečných odpadů. Byla stanovována tvrdost povrchu, odolnost vůči úderu, tahová pevnost a poměrné prodloužení při přetržení vzorků s použitými plnivy s obsahem nebezpečného odpadu a porovnání těchto základních vlastností s použitým plnivem z křemenné moučky.

4.1. Tvrdost povrchu

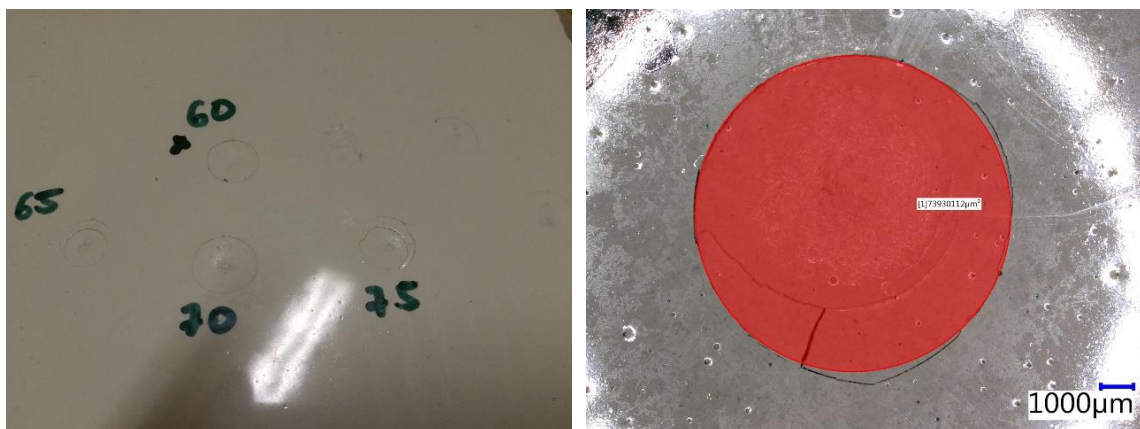
Použitím druhotné suroviny ve formě stabilizátu z nebezpečného odpadu ve formě plniva, připraveného suchou homogenizací surovin, ani plniva připraveného mokřím sbalkováním surovin nedochází k markantním rozdílům v tvrdosti povrchu oproti referenčním vzorkům, plněným křemennou moučkou. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1.: Tvrdost povrchu

Nátěrová hmota	Tvrdost
REF 25 %	86/100
PS1 25 %	86/100
PS2 25 %	85/100

4.2. Stanovení odolnosti vůči úderu

Způsob porušení vzorku po zkoušce je vidět na Obrázku 7, přičemž v pravé části obrázku je zobrazena a vyčíslena plocha otisku velké plochy úderníku, která činila 74 mm².



Obrázek 7.: Stanovení odolnosti vůči úderu

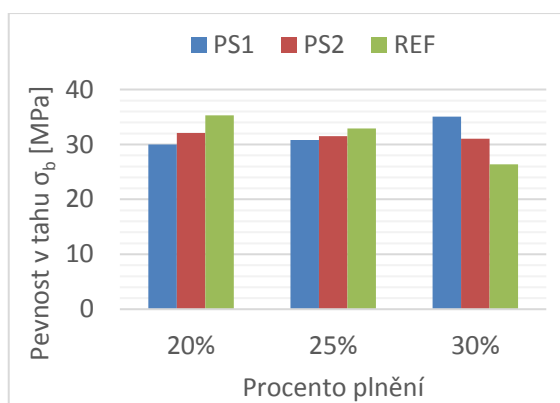
Jak je patrné z výsledků měření, nemá druh použitého plniva nijak zásadní vliv na odolnost materiálu vůči úderu. Při použití 25% množství plniva byla odolnost vůči úderu přibližně 6 Nm, při 30% obsahu plniva byla odolnost vůči úderu 7 Nm.

Tabulka 2.: Odolnost vůči úderu

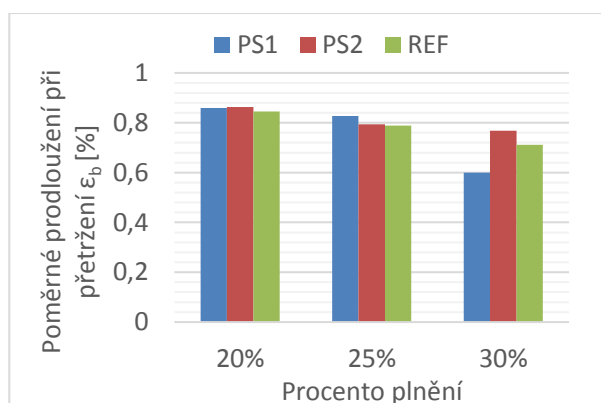
Nátěrová hmota	Odolnost vůči úderu [Nm]
REF 25 %	6
REF 30 %	7,5
PS1 25 %	6,5
PS1 30 %	7
PS2 25 %	6,5
PS2 30 %	7

4.3. Pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení

Při posuzování pevnosti v tlaku je zjevné, že při použití plniva připraveného mokrým sbalkováním surovin PS2 a referenční křemenné moučky, má přídavek plnivé složky za následek snižování tahové pevnosti vzorků. Při použití plniva připraveného suchou homogenizací surovin PS1 přispívá k mírnému nárůstu tahové pevnosti. Zvyšující se podíl plnivé složky má za následek snižování poměrného prodloužení při přetržení.



Obrázek 8.: Pevnost v tahu



Obrázek 9.: Poměrné prodloužení při přetržení

3. Závěr

Z výsledků zkoušek je patrné, že vyvinuté nátěrové materiály, využívající druhotné suroviny ve formě suché homogenizované směsi nebo mokrým sbalkováním surovin s podílem nebezpečného odpadu, mají srovnatelnou tvrdost povrchu, odolnost vůči úderu i poměrné prodloužení při přetržení jako referenční hmota, která byla plněná křemennou moučkou. Tahové pevnosti jsou dokonce s rostoucím podílem plniva ve směsi vyšší u směsí s použitým plnivem z druhotných surovin vzniklých z nebezpečných odpadů.

Poděkování

Tato práce byla vytvořena v rámci řešení projektu FAST-J-19-5784 „Výzkum speciální polymerní nátěrové hmoty s využitím nebezpečných odpadů a druhotných surovin“ a v rámci řešení projektu Ministerstva průmyslu a obchodu FV20303 „Progresivní polymerní hmoty s využitím druhotných surovin a nebezpečných odpadů do chemicky silně agresivního prostředí“.

Literatura

- [1] KRISHNA, M. P., KIREETI, M. P., KRISHNA, M. R., JYOTHI, Y., & SWAMI, G. R. K. (2018). Mechanical properties of fly ash/ sawdust reinforced epoxy hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 13025–13030. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.02.288>
- [2] CHEN, P., WANG, Y., LI, J., WANG, H., & ZHANG, L. (2018). Adhesion and erosion properties of epoxy resin composite coatings reinforced with fly ash cenospheres and short glass fibers. *Progress in Organic Coatings*, 125, 489–499.
- [3] LOKUGE, W., & ARAVINTHAN, T. (2013). Effect of fly ash on the behaviour of polymer concrete with different types of resin. *Materials & Design*, 51, 175–181.
- [4] BAHETI, V., MILITKY, J., MISHRA, R., & BEHERA, B. K. (2016). Thermomechanical properties of glass fabric/epoxy composites filled with fly ash. *Composites Part B: Engineering*, 85, 268–276.
- [5] GOLLAKOTA, A. R. K., VOLLI, V., & SHU, C.-M. (2019). Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of The Total Environment*, 672, 951–989.
- [6] SOSOI, G., BARBUTA, M., SERBANOIU, A. A., BABOR, D., & BURLACU, A. (2018). Wastes as aggregate substitution in polymer concrete. *Procedia Manufacturing*, 22, 347–351.
- [7] ATZENI, C., MASSIDDA, L., & SANNA, U. (1990). Mechanical properties of epoxy mortars with fly ash as filler. *Cement and Concrete Composites*, 12(1), 3–8.
- [8] Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Rev.* 141, 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>.
- [9] USEIA, 2014. Statistics on global coal production, consumption [WWWDocument]. 2014. URL <https://www.eia.gov/coal/data.php#production>

Kontakt

Ing. TOMÁŠ ŽLEBEK, mail: zlebek.t@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. LENKA MÉSZÁROSOVÁ, Ph.D., mail: meszarosova.l@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. JAKUB HODUL, Ph.D., mail: hodul.j@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

prof. Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA, CSc. MBA, mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie staveních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.



Sborník recenzovaných přednášek
4. mezinárodní konference POPÍLKY VE STAVEBNICTVÍ

23. - 24. 5. 2019

Asociace pro využití energetických produktů a
Fakulta stavební VUT v Brně

Vydavatel: Vysoké učení technické v Brně
Editor: Ing. Věra Heřmánková, Ph.D.
Rok vydání: 2019

ISBN 978-80-214-5751-5