

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ ENERGOSÁDROVCŮ A DRUHOTNÝCH SUROVIN OBSAHUJÍCÍCH SIŘIČITANY PRO PŘÍPRAVU KOMPOZITŮ

UTILIZATION POSSIBILITIES OF INDUSTRY GYPSUM AND SECONDARY MATERIALS
CONTAINING FOR PREPARATION OF COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JANA WEIGLOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0432/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Jana Weiglová	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany
pro přípravu kompozitů

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše
Zhodnocení současného stavu nakládání s odpady
Příprava testovacích směsí a kompozitů
Stanovení vlivu siřičitanů na jejich užité vlastnosti
Vyhodnocení, závěr

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jana Weiglová
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce studuje možnosti využití druhotných surovin produkovaných energetickým průmyslem. Jedná se zejména o energosádrovce a tuhé zbytky fluidního spalování.

U druhotných surovin je sledován obsah siřičitanů a jsou studovány závislosti jejich přeměny na sírany přirozenou oxidací vzdušným kyslíkem nebo přidavkem vhodného oxidantu.

Dále práce popisuje vliv siřičitanů z druhotných surovin na mechanické vlastnosti kompozitů připravených na bázi několika různých matric, jako jsou hlinitanový a portlandský cement, vápenný hydrát a portlandský slínek. U samotného portlandského slínku je sledována také schopnost retardace tuhnutí.

Množství obsažených siřičitanů je sledováno volumetricky nepřímou titrací přebytku jodu thiosíranem sodným na škrobový maz.

ABSTRACT

The work studies the possibilities of the utilization of secondary raw materials produced by power industry. It addresses mainly the gypsum by-products and fluidized coal combustion ash. As for the secondary raw materials the content of sulphites is observed and the dependences of their transformation to sulphides via natural oxidation by air oxygen or by addition of adequate oxidant are studied.

The work follows with describing the effect of sulphides contained in raw materials on the mechanical properties of composites prepared from several various matrices such as alumina or portland cement, lime or portland clinker. As for pure portland clinker the ability to retard the setting is also observed.

The amount of contained sulphites is measured volumetrically via indirect titration of iodine surplus by sodium thiosulphate with the starch size as the indicator.

KLÍČOVÁ SLOVA

energosádrovec, fluidní popílek, jodometrie, druhotné suroviny, pojivo, siřičitany, sírany

KEY WORDS

energygypsum, fluid ash, iodometry, industry wastes, binder, sulphite, sulphate

WEIGLOVÁ, J.; Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany pro přípravu kompozitů. Brno: Vysokého učení technického v Brně, Fakulta chemická, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucích diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis diplomanta

Poděkování:

*Na tomto místě bych ráda poděkovala
vedoucímu své diplomové práce
Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za pomoc a
odborné rady při vypracování této diplomové
práce.*

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Energosádrovec	8
2.1.1 Mechanismus vzniku energosádrovce.....	8
2.1.2 Odsiřování	9
2.1.2.1 Technologický proces odsiřování.....	11
2.1.3 Využití energosádrovce.....	13
2.2 Druhy spalování	14
2.2.1 Vysokoteplotní spalování.....	14
2.2.2 Fluidní spalování	15
2.2.2.1 Reakce probíhající ve fluidní vrstvě.....	16
2.3 Tuhé zbytky spalování	16
2.3.1 Rozdělení tuhých zbytků po spalování.....	16
2.3.1.1 Podle typu použitého paliva	17
2.3.1.2 Podle způsobu spalování	17
2.3.2 Tuhé zbytky fluidního spalování.....	18
2.3.3 Současný stav využití tuhých zbytků spalování.....	21
2.4 Cement	22
2.4.1 Portlandský cement	22
2.4.1.1 Hydratace portlandského cementu	23
2.4.2 Hlinitanový cement	23
2.4.2.1 Hydratace hlinitanového cementu.....	23
2.5 Vzdušné vápno	24
2.5.1 Hydratace vzdušného vápna (vznik hašeného vápna).....	25
2.5.2 Tuhnutí a tvrdnutí vzdušného vápna	26
2.6 Kamenivo	26
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1 Jodometrické titrace	28
3.1.1 Příprava roztoků	28
3.1.1.1 Příprava odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o přibližné koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$	28
3.1.1.1.1 Standardizace $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na roztok jodičnanu draselného	29
3.1.1.2 Příprava odměrného roztoku jodu o přibližné koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$	30
3.1.1.2.1 Standardizace $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ I_2 na thiosíran sodný	30
3.2 Stanovení siřičitanů v surových druhotných surovinách.....	30
3.3 Příprava zkušebních vzorků	32
3.4 Přístroje použité k měření pevností v tahu za ohybu a v tlaku.....	33
3.4.1 Přístroj pro měření pevnosti v ohybu (Michaelisův přístroj)	33
3.4.2 Přístroj pro měření pevnosti v tlaku	34
3.5 Rentgenová difrakční analýza	35
3.6 Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA).....	36
3.6.1 Termogravimetrická analýza (TGA)	37
3.6.2 Diferenční termická analýza (DTA).....	37
3.6.3 Infračervená spektrometrie (FT-IR)	37
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1 Vysvětlivky k tabulkám	38
4.2 Použité suroviny.....	39
4.2.1 Charakteristika použitých druhotných surovin	40
4.3 Výsledky analýz vstupních surovin.....	41
4.3.1 TG-DTA a EGA analýza.....	42

4.3.2	Infračervená spektrometrie.....	44
4.4	Testy na kompozitech připravených ze surovin s obsahem siřičitanů	48
4.4.1	Vliv přídavku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi portlandského cementu	48
4.4.2	Vliv přídavku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi hlinitanového cementu.....	53
4.4.3	Vliv přídavku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi vápenného hydrátu.....	58
4.5	Možnosti eliminace obsahu siřičitanů chemickou cestou	63
5.	ZÁVĚR.....	67
6.	POUŽITÁ LITERATURA.....	68
	PŘÍLOHY	

1. ÚVOD

Současným trendem vyspělých zemí je snaha o co nejefektivnější využití velkoobjemově produkováných odpadních materiálů jako druhotných surovinových zdrojů. Nedostatečné využívání druhotných surovin v České republice bylo v nedávné době dáno především nízkou cenou za ukládání vzniklého odpadu na skládky v porovnání s možnostmi jeho recyklace a využití.

V dnešní době je společnost nucena nejen zvyšujícími se poplatky deponování těchto materiálů, ale i nedostatkem vhodných a kapacitně dostačujících ploch určených pro skládky, hledat možnosti využití vznikajících velkoobjemově produkováných odpadů. Jednou z možných oblastí využití průmyslových odpadních materiálů je oblast stavebnictví, v našem případě především oblast výroby stavebních hmot.¹

Ve výzkumu a vývoji stavebních hmot dnes zahrnuje rozsáhlou oblast i environmentální problematika, řešící například minimalizaci vlivu stavebních činností na ekosystémy, tzn. omezení znečištění vody, ovzduší a půdy, snižování hluku, optimalizace dopravních vzdáleností mezi stavenišťem a místem vzniku stavebních surovin a materiálů, snižování hmotnosti stavebních objektů, zvyšování trvanlivosti stavebních materiálů a tím i životnosti staveb apod.

Důležitou oblastí je snaha o co nejefektivnější a nejšetrnější využívání surovinových zdrojů vzhledem k míře jejich neobnovitelnosti, nepřemístitelnosti a vzácnosti, z čehož vyplývá například redukce přebytků stavebních hmot na stavenišťích, stavebních odpadů a podpora jejich recyklace a také tlak na využití značného množství různých velkoobjemových průmyslových odpadních materiálů, které lze s jistým ekonomickým efektem využít ve stavebnictví jako pojiva, přísady a plniva zejména pro výrobu lehkých a lehčených umělých kameniv, různých druhů betonu, betonových výrobků, suchých směsí a cementu apod. Takto lze použít různé typy produktů spalování, strusek z hutního průmyslu, recyklovaný stavební odpad, zbytky z těžby a dobývání nerostných surovin, odpad z výroby skla, kaly, slévárenské písky, odpadní sádrovce, odpadní jíly, dřevní odpad aj.

Odpadní materiály jsou ve formě druhotných surovin přínosné z technologického, environmentálního i ekonomického hlediska. Používají se buď jako náhrada klasické (primární) suroviny, nebo se vnášejí do technologie cíleně, a to díky svým mimořádným vlastnostem, které mohou zlepšit parametry výsledné stavební hmoty oproti použití suroviny primární. Využití některých druhů produktů spalování nebo strusek umožňuje snižovat obsah cementu v betonech, aniž by to negativně ovlivnilo jejich pevnost. Nižší potřeba slínku pak přispívá ke snižování objemu emisí oxidu uhličitého. Existují i odpadní materiály (například energosádrovec), které jsou schopné zcela nahradit přírodní materiály, přičemž u nich odpadají náklady spojené s těžbou. Využití odpadních materiálů ve stavební výrobě však vyžaduje vyřešení celé řady problémů. Odlišný charakter jednotlivých odpadů znamená především široké spektrum různých vlastností, které ovlivňují charakter budoucí stavební hmoty.²

2. TEORETICKÁ ČÁST

Tato část práce dodává teoretické podklady o materiálech, které obsahují siřičitany a jsou předmětem studií.

2.1 Energosádrovec

Obrovský rozsah spalování fosilních paliv k energetickým účelům zejména ve 2. polovině 20. století má za následek emise značného množství oxidu siřičitého vznikajícího ze síry obsažené v těchto palivech. Jedná se zejména o spalování černého a hnědého uhlí a dále topných olejů z ropy. Snahy o snížení následků dopadu tohoto spalování vedly již dříve v řadě vyspělých zemí mimo jiné i k vývoji metod odsiřování spalin. K první provozní realizaci došlo již ve třicátých letech minulého století. Po přerušení dalšího vývoje druhou světovou válkou a následnou dobou poválečných rekonstrukcí se původně prosazovala metoda rozptylování emisí výstavbou vysokých komínů. To však přispělo rychlým přerůstáním problémů s emisemi SO₂ a kyselými dešti k celosvětové ekologické hrozbě. V 70. letech vzhledem ke stále se zvyšujícím objemům spalování paliv začalo v řadě průmyslově vyspělých zemí hromadné uplatňování systémů odsiřování spalin velkých topenišť. Pro odsiřování kouřových plynů se ve většině případů používá vodní suspenze vápence nebo páleného vápna. Produktem tohoto procesu je síran vápenatý nazvaný energosádrovec.

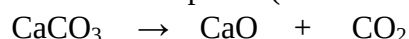
Plným zavedením odsiřování elektráren vznikl další velký zdroj odpadního sádrovce a s tím i řada problémů s jeho využitím případně s jeho ukládáním³

Vysokoteplotní spalování uhlí, při kterém je spalováno uhlí černé, hnědé anebo lignit, se uskutečňuje při teplotách 1200–1700 °C. Spalování uhlí touto metodou však vyžaduje následné odsiřování zplodin pomocí odsiřovací stanice, jejíž zbudování je náročné nejen finančně, ale i na potřebné prostory, což může být v některých případech nesnadno řešitelný problém. Je možné využít více způsobů odsíření exhalací, a proto je nutné předem zvážit, pro jaký účel budou produkty odsíření dále použity. Výhodný je postup vedoucí k relativně čistému síranu vápenatému (bezvodému nebo dihydrátu).⁴

2.1.1 Mechanismus vzniku energosádrovce

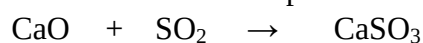
Chemické reakce vzniku energosádrovce

1. Rozklad vápence (uhličitanu vápenatého)

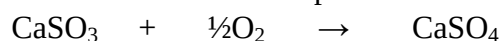


– jedním z produktů je CO₂, způsobující skleníkový efekt.

2. Vznik siřičitanu vápenatého reakcí oxidu vápenatého s oxidem siřičitým



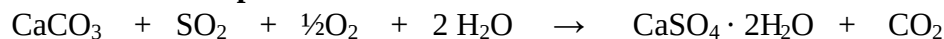
3. Oxidace siřičitanu vápenatého na těžko rozpustný bezvodý síran vápenatý



4. Hydratace síranu vápenatého, vznik energosádrovce



Celková bilance procesu



– na 1 mol SO_2 je potřeba 1 mol CaCO_3 a vznikne 1 mol $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (energosádrovce) a 1 mol CO_2 .

2.1.2 Odsiřování

Spalování uhlí produkuje oxid uhličitý spolu s proměnným množstvím oxidu siřičitého v závislosti na kvalitě. Oxid siřičitý reaguje s vodou za tvorby kyseliny siřičité. Jestliže se dostane do atmosféry, reaguje s vodní párou a vrací se na zem ve formě kyselých dešťů. Emise z uhelných elektráren představují největší umělý zdroj oxidu uhličitého, a tím výrazně přispívají ke globální oteplování.

U vysokoteplotního spalování tuhých paliv je nutné provést následné odsiřování spalin. Metod odsíření je více, dělí se podle způsobu zachycování SO_2 na:

- *mokrý* – SO_2 se zachycuje v kapalině nebo vodní suspenzi aktivní látky,
- *polosuchý* – aktivní látka je ve formě vodní suspenze vstřikována do proudu horkých spalin, kapalina se poté odpaří a produkt reakce se zachycuje v tuhém stavu,
- *suchý* – SO_2 reaguje s aktivní látkou v tuhém stavu.

České elektrárny používají pro odsíření spalin převážně mokrou vápencovou metodu. Pracuje až s 96% účinností.⁵

Mokrý vápencová vypírka spalin

Metoda mokrý vápencová vypírka spalin patří v současné době k nejrozšířenějším jak v Evropě, tak v USA i Japonsku. Reakčním činidlem, na který se oxid siřičitý (SO_2) zachycuje, je vodní suspenze jemně mletého vápence a produktem odsíření je dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tzv. *energosádrovec*.

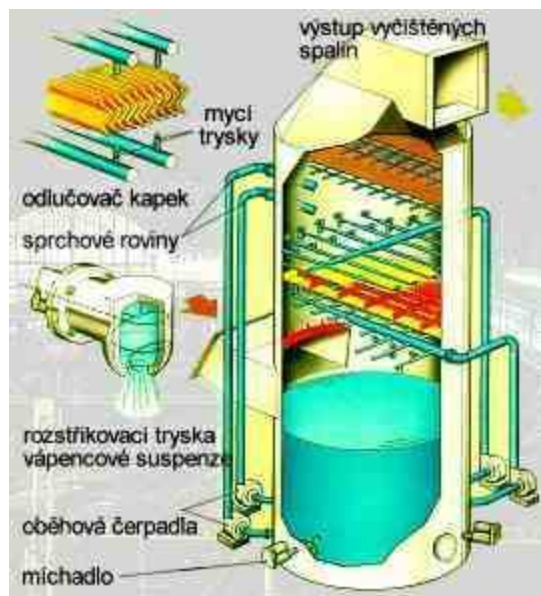
Účinnost zachycení SO_2 je vysoká, dosahuje až 96 % při současně vysokém využití reakčního činidla vápence. Produkt odsíření, energosádrovec, je velmi dobře využitelný zejména ve stavební výrobě, kde plně nahradí používaný přírodní sádrovec. Energosádrovec je využíván hlavně na výrobu sádrokartonu a dále jako přísada při výrobě cementu a sádry.

2.1.2.1 Technologický proces odsiřování

Spaliny odcházející z kotle jsou v elektrostatickém odlučovači zbaveny téměř všech tuhých látek (popílku) a vstupují do odsiřovacího zařízení, tzv. absorbéru.

V jeho horní části jsou vestavěny 3 až 4 sprchové roviny, které jsou opatřeny velkým množstvím speciálních trysek, kterými se po celé ploše absorbéru rozstříkuje absorpční činidlo – vápencová suspenze. Trysky jsou konstruovány tak, aby kapičky rozstříkované vápencové suspenze byly co nejmenší, a usnadnily se tak reakce s oxidem siřičitým. Spaliny vstupují do absorbéru ve spodní části, absorpční zóny stoupají do horní části absorbéru a jsou během proudění zkrápěny vápencovou suspenzí rozstříkovanou v horní části absorbéru. Padající kapičky vápencové suspenze přicházejí do styku se stoupajícími spalinami a absorbují oxid siřičitý obsažený ve spalinách. Ve spodní části absorbéru v jímce se zachycuje suspenze siřičitanu vápenatého, vzniklá reakcí SO_2 s vápencovou suspenzí. Do suspenze zachycené v jímce je vháněn oxidační vzduch, dochází k oxidaci siřičitanu na síran vápenatý a následně ke krystalizaci sádrovce. Jímka absorbéru musí mít patřičný objem, aby doba zadržetí suspenze v jímce byla dostatečně dlouhá a došlo ke krystalizaci sádrovce.

Spaliny vstupující do absorbéru s teplotou 140 až 160 °C jsou v něm ochlazeny sprchováním vápencovou suspenzí a vystupují z něj s teplotou asi 59 °C. V závislosti na místních podmínkách jsou vyčištěné spaliny po opuštění absorbéru zavedeny buď do chladících věží, nebo do komínů a vypuštěny do atmosféry. Spaliny po průchodu absorbérem jsou nasyceny vodní párou, vzniklou odpařením vody obsažené ve vápencové suspenzi, a obsahují velké množství kapiček vápencové a sádrovcové suspenze unášené spalinami proudícími absorbérem. Aby se zabránilo unikání těchto kapiček z absorbéru a jejich následnému rozptýlu do atmosféry, jsou v horní části absorbéru nad sprchovou zónou umístěny odlučovače kapek, které je zachycují. Pro lepší rozptýl vyčištěných spalin v ovzduší jsou před zavedením do komínu zpravidla opět ohřívány na teplotu přibližně 80 až 90 °C, s využitím tepla odebraného spalinám před vstupem do absorbéru. Poměrná komplikovanost zařízení pro ohřev spalin vedla k hledání jiného vhodného způsobu vypouštění vyčištěných spalin do ovzduší. Stalo se jím zavedení vyčištěných spalin do chladících věží elektráren. Účelem chladicí věže je ochladit vodu, ohřátou a použitou během technologického procesu, a vrátit ji zpět do výrobního cyklu.⁶



Obr. 2
Odsiřovací zařízení – Absorbér

Tabulka 1

Příklad chemického složení energosádrovce – elektrárna Chvaletice

Energosádrovec Chvaletice	
Složka	Obsah [% hmot.]
CaSO ₄	5,12
SiO ₂	0,3
Al ₂ O ₃	0,08
Fe ₂ O ₃	0,06
MgO	0,27
Mn	1,8
TiO ₂	0,02
N ₂ O	0,14
Na ₂ O	0,01
CaSO ₄ · 2H ₂ O	92,74
CaSO ₃ · 1/2H ₂ O	< 0,1
SO ₃	> 44
Cl ⁻	< 0,1
Měrná aktivita ²²⁶ Ra	< 26 Bq/kg
Měrná aktivita ²²⁸ Th	< 7,6 Bq/kg
Měrná aktivita ⁴⁰ K	< 16 Bq/kg

Tabulka 2

Příklad chemického složení energosádrovce – elektrárna Počerady

Energosádrovec Počerady	
Složka	Obsah [% hmot.]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	97,70
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	0,9
$\text{SiO}_2 + \text{NZ}$	1,10
Al_2O_3	0,16
Fe_2O_3	0,13
TiO_2	–
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,01
Cl^-	5,3 ppm

2.1.3 Využití energosádrovce

Energosádrovec jako surovina je průmyslově využívána hlavně při výrobě sádrokartonu a sádry. Další uplatnění je při výrobě omítkových směsí a stabilizátů. Méně čisté, případně průmyslově nevyužité energosádrovce jsou mnohde ukládány.

V cementářském průmyslu má energosádrovec uplatnění jako regulátor tuhnutí, v některých případech pak jako přídavek do surovinové směsi na vázání většího množství alkálií – to slouží k úpravě síranového modulu.

Česká republika patří mezi země s malými a nízkohodnotnými zásobami přírodního sádrovce, který je těžen na jediném ložisku v Kobeřicích u Opavy. V minulosti byl rozhodující podíl těžby tohoto sádrovce zpracováván v cementárnách jako přísada regulující tuhnutí cementu a pouze menší podíl – cca 10 % – kvalitnějšího sádrovce byl využíván pro výrobu sádry ve vlastním závodě v Kobeřicích. Vzhledem k nižší kvalitě a problematické dostupnosti i z hlediska ekonomického je postupně od používání tohoto sádrovce jako regulátoru tuhnutí v cementárnách upouštěno a je nahrazován energosádrovcem nebo jiným druhem chemosádrovce.

Parametry energosádrovce:

Konzistence – jemný prášek.

Vlhkost se pohybuje v rozmezí 6 až 10 % hm.

Sypná hustota 950 až 1050 kg/m³.

Roční produkce činí přibližně 75 000 tun.

2.2 Druhy spalování

Existuje několik technologií spalování tuhých paliv, které jsou využívány především v energetickém průmyslu. Nejrozšířenějším způsobem je klasické vysokoteplotní spalování, avšak v posledním desetiletí fluidního spalování, které na rozdíl od vysokoteplotního způsobu nevyžaduje výstavbu a nákladný provoz odsiřovacích stanic spalin. O technologiích spalování pojednávají následující kapitoly.

2.2.1 Vysokoteplotní spalování

Při tradičním vysokoteplotním spalování je spalováno uhlí hnědé, černé nebo lignit při teplotách 1200–1700 °C. Tato technologie spalování tuhých paliv však vyžaduje následné odsiřování spalin, což se provádí vápnem nebo vápencem, a produktem je nejčastěji dihydrát síranu vápenatého – sádrovec (energosađrovec). V naší republice se produkuje zhruba 10 mil. tun ročně. Část popílku se využívá ve stavebnictví, zbytek se ukládá na odkalištích, jejichž kapacita je omezena. Některé technologie produkují též siřičitan vápenatý, který není žádanou druhotnou surovinou, proto je zpravidla oxidován na síran.

Běžné popílký vysokoteplotního spalování uhlí se liší zejména obsahem CaO, vyšší obsah nalézáme po spalování hnědého uhlí. Právě podle obsahu CaO rozlišují evropské normy popílký křemičité (V) (pocházející převážně z černého uhlí, obsahují do 5 % aktivního CaO) a vápenaté (W) (převážně z hnědého uhlí, obsahují na 5 % aktivního CaO). Jejich charakter určuje kvalita uhlí. Obsah nespáleného uhlíku kolísá v rozmezí 2 až 20 %, je přítomno 70 až 95 % skelné fáze a také některé krystalické složky (mullit, zbortit, spinel atd.). Vzhledem k vysokému obsahu SiO₂ (40 až 65 %) mají tyto popílký kyselý charakter a jejich pucolanické vlastnosti, tj. schopnost reagovat s vápenným hydrátem, se mohou značně lišit⁷. K posouzení vhodnosti popílků pro stavební účely slouží tzv. pucolanová aktivita, což je schopnost reakce amorfního (nekrystalického) SiO₂ s hydroxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých, které mají pojivové vlastnosti. Běžné popílký obsahují 2 až 3 % CaO. Pro vznik vápenatých hydrosilikátů je třeba přídavek vápna nebo cementu. Popílký, které vznikly spalováním mladého hnědého uhlí, především lignitu, obsahují až 20 % CaO. Po smísení s vodou reagují za vzniku vápenatých hydrosilikátů i bez přídavku aktivátorů⁸. Obsahuje-li uhlí karbonáty, pak se při klasickém spalování vytváří oxid vápenatý a jeho reakcí s SO₂ síran vápenatý, který se při teplotách kolem 1100 °C rozkládá na CaO, SO₂ a O₂. Avšak vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde CaO málo reaktivní. Jedná se o tzv. tvrdě pálené vápno, jehož obsah není žádoucí pro aplikace ve stavebnictví, protože dochází ke zpožděné hydrataci, což může být důvodem objemové nestability kompozitů vyrobených z těchto materiálů.

Tabulka 3

Chemické složení vysokoteplotního popela z elektrárny Chvaletice

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO ₂	49,70	Cr ₂ O ₃	0,03	ZrO ₂	0,03
Al ₂ O ₃	24,90	MnO	0,09	SrO	0,04
CaO	3,62	V ₂ O ₅	0,07	BaO	0,09
Na ₂ O	0,62	CoO	0,01	La ₂ O ₃	0,02
K ₂ O	1,91	NiO ₂	0,02	CeO ₂	0,03
MgO	1,15	CuO	0,03	Tb ₄ O ₇	0,03
SO ₃	1,26	ZnO	0,07		
Fe ₂ O ₃	14,70	Ga ₂ O ₃	0,01		
TiO ₂	1,39	As ₂ O ₃	0,03		
P ₂ O ₅	0,20	Rb ₂ O	0,02		

2.2.2 Fluidní spalování

Termín „fluidní spalování“ je značně široký. Obecně je možno pod tento termín zařadit každou oxidační reakci uskutečněnou ve fluidní vrstvě. Užší význam spalování je vždy chápán v souvislosti s hořením hmoty-paliva, přičemž finálním účelem je přeměna chemické energie paliva v energii tepelnou a celý spalovací proces je řízen za účelem dosažení nejprůběžnější účinnosti této energetické přeměny.⁹

Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí (hrubý ložový popel jemné popílků z odlučovačů) mají vzhledem k přítomnému odsiřovacímu materiálu jiné složení než zbytky tradičního spalování uhlí bez příměsí. Při fluidním spalování se mleté tuhé palivo spaluje společně s vápencem při relativně nízké teplotě 850 °C, která je optimální pro sorpci oxidu siřičitého vzniklým vápnem. Konečným produktem odsíření je anhydrit II (bezvodý síran vápenatý), který zůstává spolu s minerálními složkami paliva (popelovinami) v ložovém popelu a v popílcích. V důsledku přítomnosti anhydritu vápna jsou fluidní materiály samy o sobě hydraulicky aktivní a tuhnou a tvrdnou již po rozmísení s vodou i bez dalších příměsí. Při fluidním spalování vzniká hrubší ložový popel a jemnější popílek z odlučovačů (cyklonů, filtrů), poměr obou produktů se různí podle podmínek spalování. Jejich chemické a fázové složení se obecně může měnit v relativně širokém rozmezí podle kvality a poměru mísení používaných surovin a způsobu spalování. Vzhledem k jejich proměnlivému složení a též nedostatku informací je využití těchto perspektivních fluidních materiálů hluboko pod naše možnosti. Pro fluidní spalování jsou používány všechny druhy uhlí: černé, hnědé, lignit, dokonce i tuhé odpady nebo kal z těžby uhlí. V Holandsku jsou odpady z těžby uhlí běžně spalovány a vzniklé popílků jsou používány jako náhrada cementu v maltách a betonech, elektřina je vedlejším produktem. Složení ložových popelů a létavých popílků ze separátorů vzniklých technologií fluidního spalování uhlí se liší od konvenčních „vysokoteplotních“ létavých popílků především ve fázovém složení.¹⁰

2.2.2.1 Reakce probíhající ve fluidní vrstvě

1. Rozklad uhličitanu vápenatého ve fluidní vrstvě



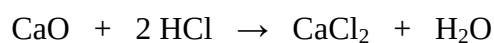
2. Reakce oxidu vápenatého s oxidem siřičitým za vzniku síranu vápenatého (sádrovce):



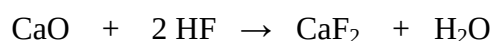
Optimální teplota pro odsíření je 800–900 °C, při vyšších teplotách dochází ke zpětnému termickému rozkladu síranu vápenatého (CaSO_4) na výchozí složky reakce, a proto je účinnost odsíření minimální. Při nízkých teplotách probíhá celá reakce pomalu a neúplně, tj. nedochází k většímu odsíření. Účinnost odsíření je rozhodujícím způsobem vedle velikosti zrníček ovlivněna kvalitou vápence a strukturou pórů.

Kromě odsíření dochází ve fluidní vrstvě i k redukci emisí halogenů (chlor, fluor), které reagují s oxidem vápenatým dle níže uvedených reakcí.

1. Reakce oxidu vápenatého s chlorovodíkem



2. Reakce oxidu vápenatého s fluorovodíkem



2.3 Tuhé zbytky spalování

Popílký jsou minerální zbytky po spalování tuhých paliv a jsou unášeny kouřovými plyny z ohniště. Popílek je heterogenní materiál složený z částic rozdílného fyzikálního, mineralogického a chemického složení.

Popílek je produkován při spalování uhlí v elektrárnách, teplárnách.

2.3.1 Rozdělení tuhých zbytků po spalování

V následujícím textu je popsáno, jaké tuhé zbytky zůstávají po spalování z hlediska typu použitého paliva a technologie.

2.3.1.1 Podle typu použitého paliva

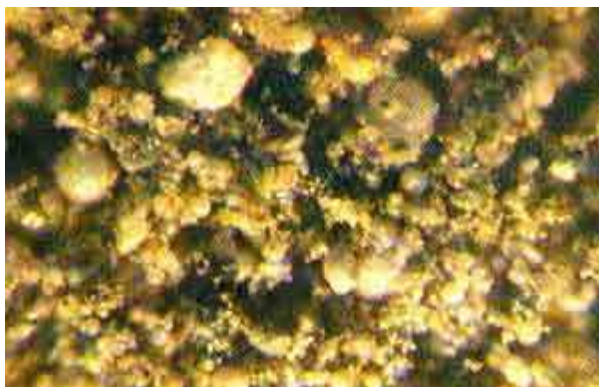
Nejběžněji používaným palivem v energetickém průmyslu jsou níže uvedená paliva.

- černouhelné (bituminous),
- hnědouhelné (subbituminous),
- lignitické.

2.3.1.2 Podle způsobu spalování

- vysokoteplotní: podle obsahu CaO:
 - křemičité (do 5 % aktivního CaO)
 - vápenaté (nad 5 % aktivního CaO)
- fluidní: podle místa odběru:
 - ložové
 - úletové

Popílký třídy V (křemičité) pocházejí převážně z černého uhlí, obsahují do 5 % aktivního CaO a reagují s alkalicko-vápenatými sloučeninami. Popílek třídy W (vápenatý), převážně z hnědého uhlí obsahuje nad 5 % aktivního CaO a vykazuje hydraulické vlastnosti již při samotném smísení s vodou.



Obr.3
Elektrárenský popílek

V ČR se nejčastěji spaluje černé uhlí dovezené z Polska a černé i hnědé uhlí domácí produkce.

Tabulka 4

Obsah popelovin a síry v nejčastěji spalovaných tuhých palivech v ČR¹¹

Palivo	Popeloviny (%hm)	Síra (%hm)
Černé uhlí Polsko	18,8	0,58
Černé uhlí ČR	17,6	0,55
Hnědé uhlí ČR	8,31	0,95

2.3.2 Tuhé zbytky fluidního spalování

Tuhé zbytky fluidního spalování lze považovat za směs minerálních složek uhlí a složek odsíření vzniklých reakcí sorbetu (CaCO_3) s oxidem siřičitým, eventuálně s ostatními plyny vznikajícími hořením daného paliva.

Složení ložových popelů a létavých popílků z odlučovačů vzniklých technologií fluidního spalování uhlí se liší od konvenčních „vysokoteplotních“ popílků v chemickém a především ve fázovém složení.

Ve vysokoteplotních popílcích je hlavní složkou skelná fáze a mullit, ve fluidních tuhých zbytcích je to amorfni reaktivní aluminosilikát, měkce pálené vápno a anhydrit. Tyto fáze jsou příčinou hydraulických vlastností této kvalitní druhotné suroviny.¹²

Z hlediska místa odběru se tuhé zbytky fluidního spalování dále dělí na hrubý ložový popel, což je popel, co propadne roštem fluidního lože, a jemný popílek z elektrických odlučovačů. Ač jsou tyto typy tuhých zbytků vyráběny současně, jejich fázové ani chemické složení není identické.

Hrubý ložový popel

Hrubý ložový popel je jednou z druhotných surovin produkovaných technologií fluidního spalování. Jedná se o částice s vyšší hmotností i velikostí o podíl, který při spalování propadá roštem pod fluidním prstencem.

Chemické i fázové složení ložového popele je přímým nositelem neobyčejně dobrých hydraulických vlastností tohoto materiálu, a to zejména díky vysokému obsahu měkce páleného vápna a anhydritu. Díky těmto, ale i ostatním složkám ložového popele tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání se samotnou vodou.

Tabulka 5

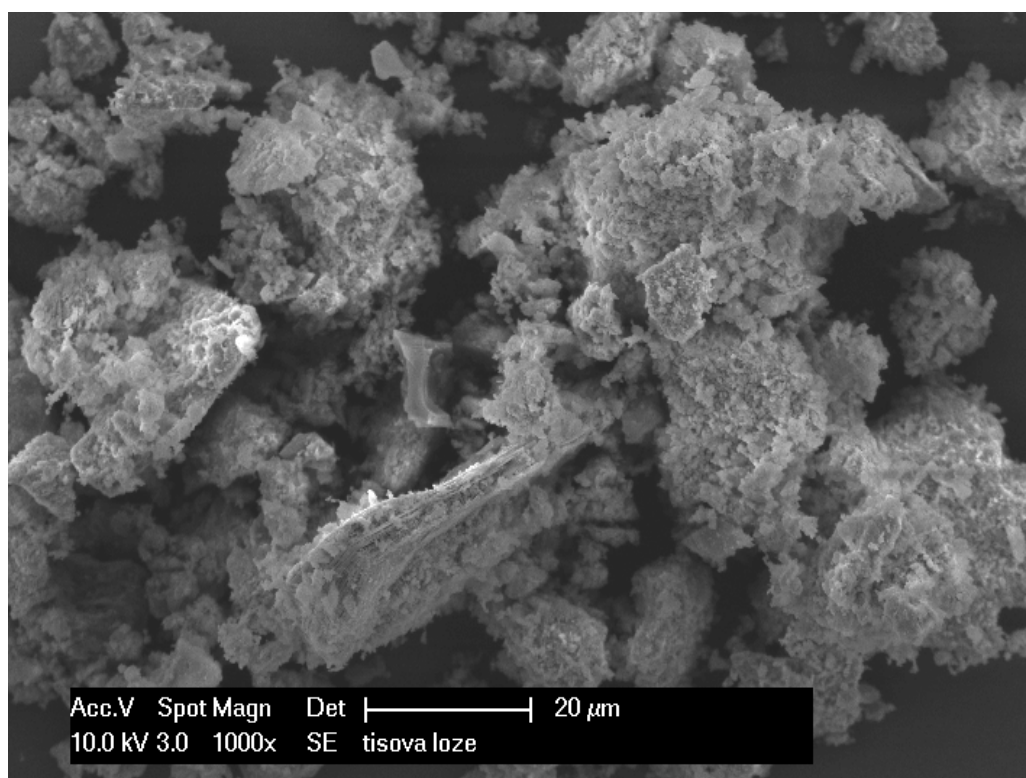
Chemické složení popela z lože fluidního kotle elektrárny Ledvice

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO_2	31,80	Cr_2O_3	0,04
Al_2O_3	22,20	MnO	0,08
CaO (celkové)	26,20	NiO	0,02
Na_2O	0,17	CuO	0,02
K_2O	0,65	ZnO	0,03
MgO	0,65	ZrO_2	0,04
SO_3	8,09	SrO	0,04
Fe_2O_3	7,31		
TiO_2	2,44		
P_2O_5	0,17		

Tabulka 6

Chemické složení popela z lože fluidního kotle elektrárny Tisová

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO ₂	31,10	Cr ₂ O ₃	0,01
Al ₂ O ₃	21,70	MnO	0,04
CaO (celkové)	28,10	V ₂ O ₅	0,08
Na ₂ O	0,34	CuO	0,02
K ₂ O	0,81	ZnO	0,02
MgO	0,47	As ₂ O ₃	0,02
SO ₃	7,77	ZrO ₂	0,07
Fe ₂ O ₃	3,46	SrO	0,07
TiO ₂	5,45	BaO	0,11
P ₂ O ₅	0,26	CeO ₂	0,04

**Obr. 4**

Morfologie popílku z lože fluidního kotle z elektrárny Tisová (SEM) zvětšení 1000x

Jemný popílek z elektrických odlučovačů

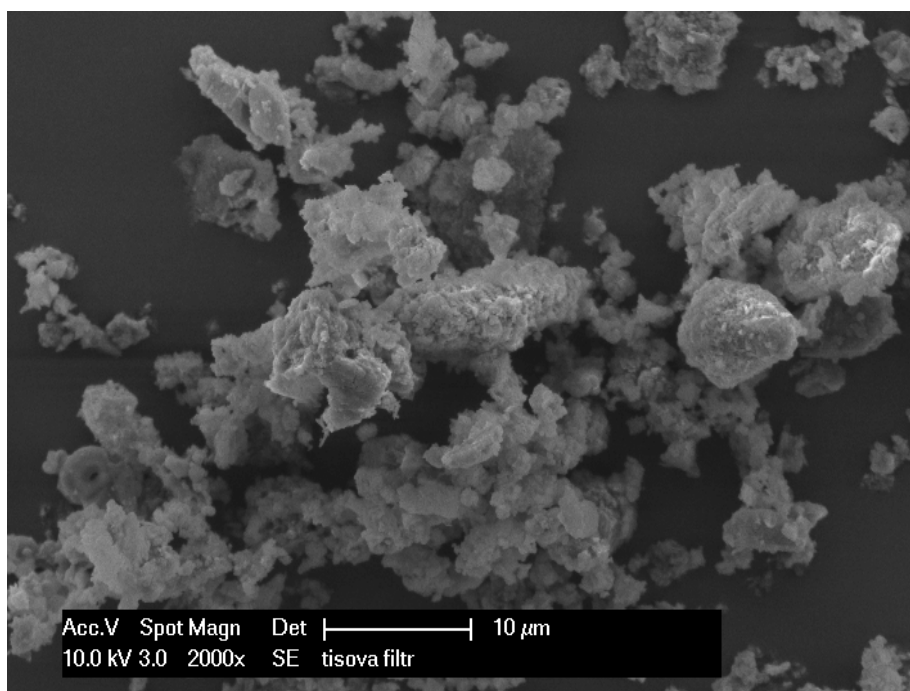
Dalším tuhým produktem fluidního spalování je jemný popílek, který je zachycován elektrickými odlučovači. Tento podíl je tvořen malými lehkými částicemi, které jsou při procesu spalování unášeny se spaliny do komínové části, kde jsou na elektrických odlučovačích odlučovány.

Svým chemickým a fázovým složením se značně liší od popele ložového, a to zejména výrazně nižším obsahem volného i celkového oxidu vápenatého, který je spolu s obsahem anhydritu hlavním nositelem hydraulických vlastností.

Tabulka 7

Chemické složení popela z elektrických odlučovačů fluidního kotle elektrárny Tisová

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO ₂	33,9	Cr ₂ O ₃	0,03
Al ₂ O ₃	22,4	MnO	0,07
CaO (celkové)	22,8	NiO	0,01
Na ₂ O	0,66	CuO	0,04
K ₂ O	0,67	ZnO	0,02
MgO	0,85	As ₂ O ₃	0,01
SO ₃	5,19	ZrO ₂	0,09
Fe ₂ O ₃	7,17	SrO	0,09
TiO ₂	5,41	BaO	0,15
P ₂ O ₅	0,31	Sm ₂ O ₃	0,01
		WO ₃	0,01



Obr. 5

Morfologie popílku z lože fluidního kotle z elektrárny Tisová (SEM) zvětšení 2000x

2.3.3 Současný stav využití tuhých zbytků spalování

Mineralogické složení popílků je dáno obsahem a druhem přirozených minerálů v uhlí a stupněm jejich tepelné přeměny (kaolinit, halloysit, pyrit, markazit, magnezit, dolomit, křemen, hematit, hnědel, vápenec, siderit, anhydrit).

Z hlediska hydraulicity lze mineralogické složky popílků rozdělit na aktivní a neaktivní.

Aktivní složky :

- hydraulické amorfni (amorfni bazické popílků s vysokým obsahem Al_2O_3 , převážná část sklovité fáze mullit, aktivní SiO_2),
- hydraulické krystalické (metakaolinit, hlinitany vápenaté),
- nehydraulické (anhydrit, CaO , MgO),
- budiče, retardéry (sírany, alkalické soli).

Neaktivní složky:

- nespálené uhlí,
- popílků s vysokým podílem SiO_2 ,
- krystalické složky (křemen, magnezit, mullit),
- organický nedopal v přídávku alternativních paliv.

Popílek nalézá široké uplatnění ve stavebnictví a při výrobě stavebních hmot. Ve stavebnictví při přípravě betonů a malt, přičemž popílek může působit jako aktivní či neaktivní složka (přispívá či nepřispívá k procesu tvrdnutí). Při výrobě stavebních hmot v největší míře při výrobě cementu, dále pak pórobetonu, ale také při výrobě umělého kameniva (za studena nebo při vysokých teplotách spékáním).

Některé vlastnosti cementu po přídávku popílku:

- zpomaluje tuhnutí,
- zlepšuje objemovou stálost,
- u portlandského cementu zlepšuje odolnost proti tlakovým vodám,
- zpomaluje a zmenšuje vývoj hydratačního tepla.

2.4 Cement

Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě. Hydraulické tvrdnutí cementu je důsledkem hydratace vápenatých silikátů (křemičitanů) a aluminátů (hlinitanů). Účinnými hydraulickými složkami cementů jsou tedy sloučeniny CaO s SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , případně jiné sloučeniny podobného typu. Celkový obsah aktivního CaO a aktivního SiO_2 musí být v cementu nejméně 50 % hmotnosti.

Podle chemického hlediska je možno rozdělit různé druhy cementů do tří skupin:

- Křemičitanové (silikátové) cementy
– nejvýznamnějším zástupcem je cement portlandský (s převahou CaSiO_3).
- Hlinitanové (aluminátové) cementy
– s převahou hlinitanů vápenatých.
- Jiné (ostatní) cementy
– např. železitanové, barnaté atd.

2.4.1 Portlandský cement

Portlandský cement vzniká drcením, mletím a homogenizací surovin vhodného složení (vápence, slínovce) a následným výpalem připravené surovinové směsi nad mez slnutí. Teplota výpalu je cca 1450°C . Čímž vzniká meziprodukt – slínek.

Slínek se po ochlazení a odležení rozemele s přísadami a příměsmi (sádrovcem struskou, popílkem) na jemnou moučku o měrném povrchu minimálně $225\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, tj. na výsledný produkt cement.

Nejdůležitější slínkové minerály:

V portlandském slínku bylo doposud popsáno více než 25 minerálních fází, rozhodující význam pro vlastnosti cementu však mají čtyři hlavní sloučeniny:

- $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (zkráceně označované jako C_3S , resp. trikalciumsilikát),
- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S , resp. dikalciumsilikát),
- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A , resp. trikalciumaluminát),
- $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF , resp. tetraalkaliumaluminoforit, brownmillerit).

Tabulka 8

Fázové složení portlandského slínku

Fáze	Složení	Obsah [hmot. %]
Alit	C_3S	35–65
Belit	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	10–45
Celit	C_4AF , C_3A	4–20
Volný CaO		< 2
Volný MgO		< 6

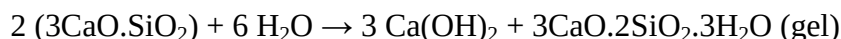
2.4.1.1 Hydratace portlandského cementu

Po smísení s vodou cement tuhne a postupně nabývá pevnosti. Tuhnutí a tvrdnutí tedy probíhá za aktivní účasti vody a utvořené produkty jsou ve vodě nerozpustné a stálé.

Jestliže se voda v tuhnoucí směsi neustále vyměňuje nebo je jí přebytek, může nastat až úplná hydrolýza slínekových minerálů, kdy produktem je křemičitý gel:



s malým množstvím vody vede reakce při normální teplotě ke vzniku hydrosilikátů podle schématu:



Současně nastává přesycování roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – portlanditem, který se později vylučuje v jemných krystalcích, nejčastěji destičkovitého tvaru. Při tuhnutí cementu hydrolýzou a hydratací C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vznikají hydrosilikáty obecného vzorce $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$, které se vylučují v podobě částic koloidních rozměrů a vytváří gely. Velikost krystalků je řádově 10 nm.

Sádrovec, který se přimísí k cementu jako zpomalovač tuhnutí, přechází do roztoku, který je následkem hydratačních reakcí přesycen $\text{Ca}(\text{OH})_2$.¹³ Za těchto okolností se tvoří při větším množství síranu ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, který na povrchu vytvoří relativně stabilní ochrannou vrstvu zabráňující další prudké hydrataci. V průběhu hydratace dojde (v případě optimálního obsahu sádrovce) k vyčerpání síranových aniontů v roztoku a ettringit se pak stane nestabilní složkou a rekrystalizuje na monosulfoaluminát. Produkty hydratace portlandského cementu jsou pak C-S-H gel, portlandit (CH) a monosulfoaluminát ($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$)¹⁴.

2.4.2 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement představuje rychle tvrdnoucí pojivo, které se získá jemným semletím slínku, připraveného tavením nebo pálením do slinutí surovinové směsi optimálního složení.

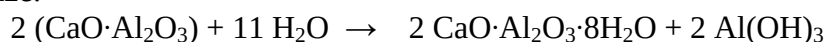
Hlavní účinnou látkou je $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Přibližné zastoupení hlavních složek je 40 hmot. % CaO, 45 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2 a 10 % Fe_2O_3 .

Výchozími surovinami jsou vápenec a bauxit, jež se mísí v poměru zhruba 1:1. Suroviny mají obsahovat málo SiO_2 , aby se potlačil vznik většího množství C_2AS (gehlenitu) a C_2S .

Teplota tavení se pohybuje okolo 1600 °C. Produkt se má pomalu ochlazovat, aby vzniklo žádané mineralogické složení. Poté se rozmílá na práškový cement. Hlinitanový cement je ve styku s vodou reaktivnější než portlandský cement.¹³

2.4.2.1 Hydratace hlinitanového cementu

Hlavní slínekové minerály hlinitanového cementu přísluší do skupiny kalciumaluminátů. Jsou to hlavně $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Při tuhnutí nastává rychlá hydrolýza a hydratace hlavní aktivní fáze:



V průběhu hydratace vzniká metastabilní přesycený roztok, z něhož se vylučují velmi drobné částice $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, případně C_4AH_{13} současně s $\text{Al}(\text{OH})_3$. Útvary jsou zpočátku semikrystalického charakteru, dochází k jejich vzájemnému srůstání, a tím k postupnému zpevňování systému.

Nárůst pevností hlinitanového cementu probíhá velmi rychle, neboť zpravidla již po 24 h ošetření dosahuje 90 % hodnoty z 28denní pevnosti. S touto skutečností souvisí rovněž uvolňování hydratačního tepla, jehož asi 80 % vzniká v průběhu jednodenní hydratace. Je to nebezpečné zejména z toho důvodu, že se může zvýšit teplota betonu nad 25–30 °C a dojde k přeměně hexagonálního CAH_{10} nebo C_2AH_8 na kubický C_3AH_6 . Tato sloučenina nemá žádoucí vlastnosti z hlediska tuhnutí.

Při vyšší teplotě se zvýší pórovitost více jak na dvojnásobek za současného výrazného snížení pevností.

Vzhledem k charakteristickým vlastnostem hlinitanového cementu je možno jej použít zejména:

- K velmi rychlému nárůstu pevností zhotovených betonů za normální teploty. Po dosažení vysokých pevností nastává však zpravidla jejich snížení.
- Rychlý vývin hydratačního tepla umožňuje provádění betonářských prací i za mírného mrazu.
- K přípravě betonů, od nichž se vyžaduje zvýšená odolnost vůči síranovým a uhličitým vodám, zejména mořské vodě.
- Betony z hlinitanového cementu se vyznačují vyšším stupněm mrazuvzdornosti a žáruvzdornosti, jež odolávají teplotám vyšším než 1400 °C. Odolnost v žáru se zvyšuje se stoupajícím obsahem Al_2O_3 a se snižujícím se množstvím SiO_2 , Fe_2O_3 a dalších složek.¹⁵

2.5 Vzdušné vápno

Vzdušné vápno se řadí mezi vzdušná pojiva a zároveň patří k nejdéle používaným pojivům vůbec. Technicky vzato je vápno názvem pro oxid vápenatý (CaO) s různým podílem oxidu hořečnatého (MgO), vyráběný pálením poměrně čistých, vysokoprocenních nebo dolomitických vápenců pod mez slinutí, tj. na teploty 1000–1250 °C. Právě podle obsahu MgO se vzdušné vápno zpravidla dělí na:

- vápno vzdušné bílé s obsahem MgO pod 7 %,
- dolomitické vzdušné vápno s obsahem MgO nad 7 %.

Z historie výroby vápna je používáno již od středověku. První nálezy vápenných pojiv pocházejí ze staveb, nacházejících se na území dnešní Sýrie, které jsou datovány do doby zhruba 7000 let př. n.l. Na našem území nastal velký rozvoj vápenictví za vlády Karla IV., který nechal vybudovat např. Karlův most, pražskou katedrálu či hrad Karlštejn.

Výroba vzdušného vápna:

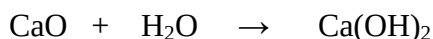
Vzdušné vápno se vyrábí pálením vhodně upravených surovin – vápenců nebo dolomitických vápenců – při teplotách 1000 až 1250 °C. Výpalem vzniká pálené (nehašené) vápno, které je po chemické stránce tvořeno převážně oxidem vápenatým (CaO), vzniklým dekarbonací vápence (CaCO₃). Proces dekarbonace vápence popisuje chemické rovnice:



S vyšší teplotou a vyšší rychlostí výpalu vzrůstá podíl hutnější a méně reaktivní struktury a výsledný produkt je označován jako tvrdě pálené vápno, vhodné pro výrobu autoklávovaného pórobetonu. Měkce pálená vápna, vhodná pro výrobu malt a omítek, naopak vznikají výpalem při nižších teplotách, jsou reaktivnější, pórovitější a vykazují nižší objemovou hmotnost, větší měrný povrch a vyšší aktivitu a vydatnost než vápna tvrdě pálená.¹⁶

2.5.1 Hydratace vzdušného vápna (vznik hašeného vápna)

Hašením se pálené vápno (CaO) převádí na hydroxid vápenatý – Ca(OH)₂. Proces hašení probíhá za silného vývinu tepla a je provázen nabýváním vápna na objemu. Hašení je možno provádět tzv. za sucha nebo za mokra. Proces hašení se dá vyjádřit chemickou rovnicí:



Hydratace probíhá mechanismem přes roztok v následujících fázích:

- nasáknutí vápna vodou,
- vznik meziprojektu na CaO·2H₂O,
- rozpad meziprojektu na Ca(OH)₂,
- vytváření vodného roztoku s ionty Ca²⁺ a OH⁻, tento roztok je vůči pevnému Ca(OH)₂ přesycen,
- krystalizace Ca(OH)₂ z přesyceného roztoku.

Při reakci voda-měkce pálené CaO je přesycení vysoké v důsledku velkého reakčního povrchu a vysoké pórovitosti. Naopak při hašení tvrdě páleného vápna dochází k pomalému nárůstu koncentrace iontů v roztoku a k vytvoření nízké hodnoty přesycení.

Rozdíly v hašení vápen se projevují v závislosti na podmínkách výpalu. Tvrdě pálená vápna mají podstatně pomalejší průběh hydratace než vápna pálená měkce.

Částice vápenného hydrátu jsou převážně shluky a aglomeráty krystalitů. Dobře odleželý vápenný hydrát má částice s velikostí 0,02–50 μm. Tyto nejmenější částice pak tvoří 95 % hodnoty měrného povrchu. Měrný povrch hašených vápen se pohybuje v rozmezí 15–30 m²/kg.¹⁷

2.5.2 Tuhnutí a tvrdnutí vzdušného vápna

Tuhnutí je vyvoláno odpařováním přítomné vody a z tohoto důvodu malta vyrobená ze vzdušného vápna pod vodou vůbec netuhne. Hlavním procesem při tvrdnutí vápenné malty je karbonatizace. Ke karbonatizaci dochází působením vzdušného oxidu uhličitého podle rovnice:



Charakteristickým rysem vápna je, že reakce s vodou nevede k ztuhnutí. Při určitém poměru ku vodě vzniká vodná suspenze, která si zachovává plastickou konzistenci a která nezatuhává. Tuto plastickou konzistenci však ztrácí, když dojde k vypaření vody.

K zatvrdnutí vápna je zapotřebí přítomnost CO_2 , proto je vápno nazýváno vzdušným pojivem.

Při kontaktu s CO_2 reaguje Ca(OH)_2 za tvorby CaCO_3 . Vytvářející se CaCO_3 způsobuje výrazné zvýšení pevností.

2.6 Kamenivo

Kamenivem rozumíme zrnitý anorganický materiál, přírodního nebo umělého původu, určený pro stavební účely. Ve stavební praxi se kamenivo používá především jako plnivo, které v kombinaci s vhodnými pojivy slouží pro přípravu malt a betonů.

Hlavní funkcí kameniva je vytvoření relativně pevné a tlakově odolné kostry, která vzniká vzájemným opřením a zaklíněním zrn.

Požadavky na kamenivo jsou specifikovány v následujících evropských normách:

- EN 12620 Kamenivo do betonu.
- EN 13055-1 Pórovité kamenivo – Část 1: Pórovité kamenivo pro betony, malty a injektážní malty.
- EN 13139 Kamenivo pro malty.

Kamenivo je uvedeným souborem norem definováno jako zrnitý materiál používaný ve stavebnictví. Kamenivo může být přírodní, umělé nebo recyklované.

Přírodní kamenivo je kamenivo anorganického původu, které bylo vystaveno jen mechanickému procesu.

Podle způsobu těžby a další úpravy se přírodní kamenivo dělí na těžené a drcené. Těžené kamenivo je původu ledovcového nebo pochází z říčních naplavenin. Vzniká přirozeným rozpadem hornin, těží se z vodních toků a náplavů. Vyznačuje se převážně zaoblenými tvary zrn a ohlazeným povrchem. Drcené kamenivo je charakteristické nepravidelným tvarem zrn, ostrými hranami a drsným lomovým povrchem. Získává se umělým drcením velkých kusů přírodních hornin a následným tříděním. Umělé kamenivo je definováno anorganickým původem, které bylo vystaveno tepelnému nebo jinému procesu. Vyrábí se z průmyslových

odpadů (struska, popílek) nebo z upravených hornin (keramzit, expandovaný perlit, popelkové sbalky).¹⁸

Kamenivo obvykle zaujímá 75 až 85 % objemu betonu a jeho hlavní funkcí je vytvoření pevné kostry v betonu s minimální mezerovitostí. Proto obsahuje různě velká zrna ve vhodném poměru.

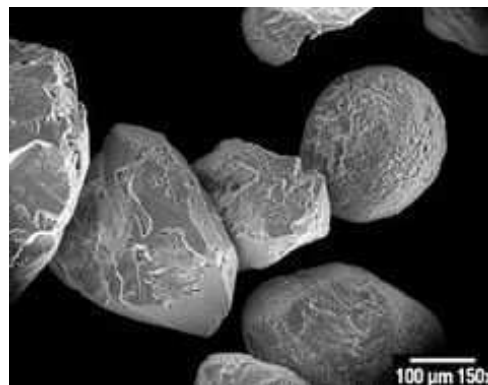
Podle velikosti zrn a jejich skladby rozdělujeme:

1. hrubé kamenivo s velikostí zrn 4–125 mm (štěrk, drť).
2. drobné kamenivo s velikostí zrn do 4 mm (písek).
3. jemné kamenivo do velikosti zrn 0,25–0,125 mm (moučka, filér).
4. mikrokamenivo a velikost zrn pod 0,125 mm.

Písky jsou sypké, klasické sedimenty psamitické struktury o velikosti zrna 0,06–2 mm. Dělí se na jemnozrnné, střednozrnné a hrubozrnné podle frakce. Nejběžněji je písek charakterizován velikostí zrna do 4 mm včetně. Barva je variabilní. Pískovce jsou často pórovité a dobře propustné. Tvoří je obvykle zaoblená zrna, kde dominuje křemen s muskovitem a živcem. Jeho hustota se pohybuje přibližně od 1500 do 1700 kg/m³.



Obr. 6
Písek



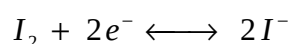
Obr. 7
Zrna písku pořízené el. mikroskopem

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Jodometrické titrace

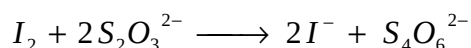
Stanovení obsahu siřičitanů ve vzorku bylo provedeno jodometrickou titrací dle ČSN 65 1025-4.

Jodometrické titrace jsou založeny na vratné reakci:



Při titracích nesmí být pH roztoku vyšší než 8, aby nedocházelo k disproportionaci jodu na jodid a jodnan, popř. až na jodičnan. V silně kyselých roztocích oproti tomu dochází k pozvolné oxidaci jodovodíku vzdušným kyslíkem na jod.

Jodometricky je možno přímo využít oxidačních vlastností jodu a přímou titrací odměrným roztokem jodu stanovovat redukovaďla, anebo lze nepřímou stanovovat oxidovaďla na základě reakce s jodidem draselným v kyselém prostředí, kdy dochází k vyloučení ekvivalentního množství jodu. Následuje titrace uvolněného jodu odměrným roztokem thiosíranu sodného, při které vznikají tetrathionanové ionty:



Pro zajištění jednoznačného průběhu této reakce je zapotřebí slabě kyselé prostředí. V neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí se thiosíran částečně oxiduje až na síran.

Jako indikátoru se v jodometrii používá roztoku škrobu, jehož účinnou složkou je polymer glukosy, β -amylosa. Ta tvoří za studena s jodem v přítomnosti jodidových iontů tmavě modrý adsorpční komplex. Škrob se při titraci roztoků obsahujících jod přidává záměrně až před bodem ekvivalence, až poté, co původně hnědočervené zbarvení roztoku přejde na světle žluté.¹⁹

3.1.1 Příprava roztoků

3.1.1.1 Příprava odměrného roztoku $Na_2S_2O_3$ o přibližné koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$

Odměrné roztoky thiosíranu se připravují rozpuštěním navážky $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ ve vodě. Nejsou však příliš stálé, podléhají rozkladné reakci, při které vzniká elementární síra. Rychlost této rozkladné reakce se zvyšuje v kyselém prostředí. K rozkladu thiosíranu dochází také účinkem bakterií, proto se pro přípravu odměrného roztoku používá čerstvě převařená voda.

Navážky $24,85 \text{ g } Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ a $0,2 \text{ g } Na_2CO_3$ byly rozpuštěny ve vodě. Poté se přidalo $2 \text{ ml } CHCl_3$ (bakteriální stabilizace) a roztok byl doplněn na objem 2000 ml .

Výpočet navážky $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,05 \cdot 2 \cdot 248,18$$

$$m = 24,82 \text{ g}$$

$$m_{\text{skutečku}} = 24,85 \text{ g}$$

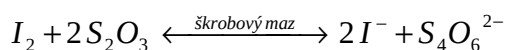
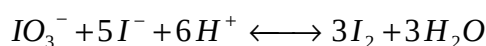
c koncentrace v mol.l^{-1}

V objem v l

M molární hmotnost v g / mol

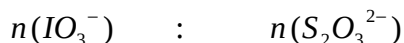
3.1.1.1.1 Standardizace $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na roztok jodičnanu draselného

Thiosíran sodný nepatří mezi základní látky, proto se připravuje o koncentraci přibližné a jeho titr se stanoví na jodičnan draselný.



modrá

odbarvení



Na analytických vahách bylo naváženo 0,5004 g KIO_3 , kvantitativně převedeno do 250 ml odměrné baňky a doplněno vodou po rysku. Do kónické baňky se zabroušenou zátkou bylo odpipetováno 25 ml KIO_3 , zředěno 50 ml destilované vody, přidáno 2 g KI (dostatečné množství přebytku jodidových iontů ve vzorku) a okyseleno 10 ml 2 M HCl. Baňka se uzavřela a nechala 5 minut odstát. Titrovalo se OR $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do světle žlutého zbarvení. Poté se přidalo 5 ml škrobového mazu a titrace byla ukončena, právě když vymizelo modré zbarvení.

Výpočet koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$c = \frac{m}{M \cdot V \cdot f_t \cdot f_{zř}}$$

$$c = \frac{0,5004}{214,01 \cdot 0,02837 \cdot 1 / 6 \cdot 10}$$

$$c = 0,04945 \text{ mol.l}^{-1}$$

c koncentrace v mol.l^{-1}

m navážka KIO_3 v g

M molární hmotnost KIO_3 v g / mol

V objem v l

f_t faktor titrace

$f_{zř}$ faktor zředěn $\frac{250}{25} \text{ ml}$

3.1.1.2 Příprava odměrného roztoku jodu o přibližné koncentraci $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$

Jod je málo rozpustný ve vodě, proto se využívá rozpustnosti v jodidu draselném. Navážka 40 g jodidu draselného byla rozpuštěna ve vodě. Do tohoto roztoku se přidalo 12,69 g. Roztok byl převeden do tmavé láhve.

Výpočet navážky I_2 :

$$m = c \cdot V \cdot M$$

$$m = 0,05 \cdot 2 \cdot 253,8$$

$$m = 25,38 \text{ g } I_2 \Rightarrow 1/2 I_2 = 12,69 \text{ g}$$

c koncentrace v mol.l^{-1}

V objem v l

M molární hmotnost v g / mol

3.1.1.2.1 Standardizace $0,05 \text{ mol.l}^{-1} I_2$ na thiosíran sodný

Do titrační baňky 200 ml destilované vody a 25 ml odměrného roztoku jodu. Okyseleno 10 ml 2 M HCl. Titrace se prováděla odměrným roztokem thiosíranu sodného do světle žlutého zbarvení. Poté bylo přidáno 5 ml škrobového mazu a titrovalo se do odbarvení.

Výpočet koncentrace odměrného roztoku jodu:

$$c = \frac{c_{NaSO_3} \cdot V_{NaSO_3}}{ft \cdot V_{I_2}}$$

$$c = \frac{0,04945 \cdot 0,02436}{2 \cdot 0,025}$$

$$c = 0,0241 \cdot 2 = 0,04818 \text{ mol.l}^{-1}$$

c koncentrace v mol.l^{-1}

V objem v l

ft faktor titrace

3.2 Stanovení siřičitanů v surových druhotných surovinách

Do titrační baňky odměřeno 50 ml destilované vody, poté naváženo na analytických vahách přibližně 0,5000 g suroviny. Odpipetováno 15 ml odměrného roztoku jodu a okyseleno 10 ml 2 M HCl. Titrováno OR thiosíranu sodného do světle žluté barvy, následně bylo přilito 5 ml škrobového mazu jako indikátor a titrováno do odbarvení.

Na základě spotřeby odměrných roztoků $Na_2S_2O_3$ a I_2 byl vypočten obsah siřičitanů ve vzorku.

Tabulka 9

Množství siřičitanů v energosádrovcích

Energosádrovec	Obsah SO_3^{2-} [%]
Opatovice	5,22
Chvaletice	2,72
Mělník	3,81

Příklad výpočtu pro energosádrovec z Opatovic.

$$m = \frac{M(\text{SO}_3^{2-})}{2} \cdot (V_{I_2} \cdot c_{I_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$$

$$m = \frac{80,06}{2} \cdot (15 \cdot 0,04818 - 13,5 \cdot 0,04945)$$

$$m = 2,21 \text{ mg}$$

$$\% = \frac{m \cdot 100}{m_n}$$

$$\% = \frac{2,21 \cdot 100}{42,3}$$

$$5,22 \% \text{ SO}_3^{2-}$$

M.....molární hmotnost v g / mol

V.....objem v ml

c.....koncentrace v mol.l⁻¹

m.....obsah SO₃²⁻ v mg

m_n.....navážka vzorku v mg

Tabulka 10

Množství siřičitanů ve fluidních popílcích

Fluidní popílek	Obsah SO ₃ ²⁻ [%]
Tisová lože	5,12
Tisová filtr	2,48
Ledvice lože	5,10
Ledvice filtr	2,30

Zhodnocení

Výše uvedené výsledky udávají obsah siřičitanů ve vybraných použitých druhotných surovinách. Na základě množství siřičitanů v zamýšlených vstupních surovinách byly k dalším experimentům vybrány suroviny s vyšším obsahem siřičitanů. Vynechány byly fluidní filtrové popílký a energosádrovec Chvaletice.

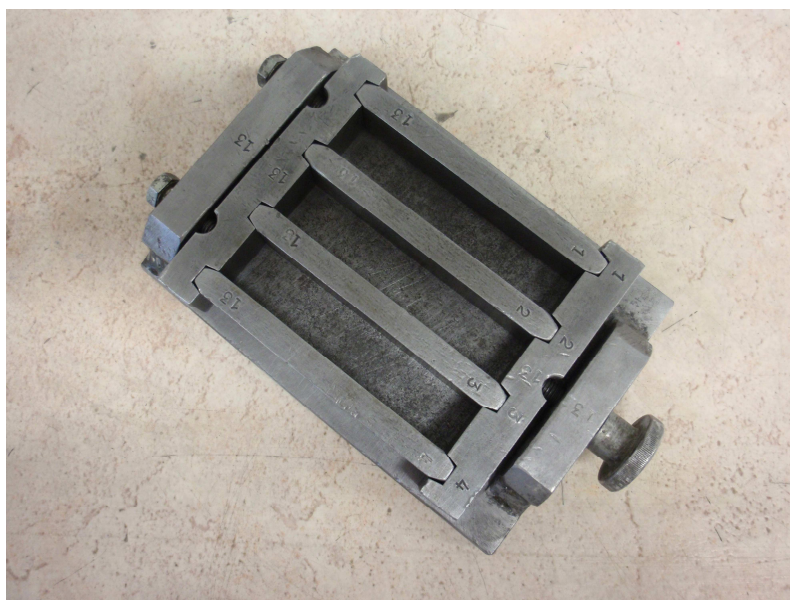
3.3 Příprava zkušebních vzorků

Zkušebními vzorky pro zkoušky pevností v tahu za ohybu a tlaku byly trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Směsi byly homogenizovány v míchačce a následně pak vpraveny do forem na vibračním stole, kde byly řádně zhutněny.

Trámečky byly ponechány normálnímu zrání při laboratorní teplotě. Vzorky byly vyjmuty z forem následující den a ponechány normálnímu zrání při laboratorní teplotě.

Postup, jak byly směsi míchány, je uveden u jednotlivých výsledků níže v kapitole 4.

Formy pro zhotovení zkušebních trámců musí být vyrobeny z oceli minimální tvrdosti podle Brinella HB = 140 tak, aby v nich mohla být vyrobena současně tři zkušební tělesa. Ke kovové podložce musí být formy pevně přichyceny. Při plnění se musí zabránit unikání vody mezi formou a podložkou (např. zatmelením plastelínou).



Obr. 8

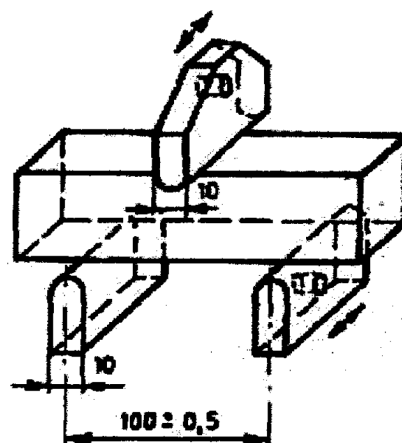
Normovaná forma pro přípravu těles 20 x 20 x 10 mm

3.4 Přístroje použité k měření pevností v tahu za ohybu a v tlaku

Jednotlivé vzorky byly podrobeny zkouškám pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.

3.4.1 Přístroj pro měření pevnosti v ohybu (Michaelisův přístroj)

Zařízení pro zkoušení pevnosti v ohybu musí být schopno vynaložit a změřit sílu nejméně 6,3 kN s přesností 1 % v horních 4/5 rozsahu. Vlastní lámací mechanismus sestává se ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm, vzdálených od sebe $(100,0 \pm 0,5)$ mm. Třetí, tlačný válec, má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed uvedených dvou opěr. Tři vertikální roviny proložené osami válců musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Každé dva roky musí být zařízení úředně ověřeno.²⁰



Obr. 9

Michaelisův přístroj s brokovou zátěží (vlevo) a lámací mechanismus (vpravo)

Zkušební tělesa se umístí bočními plochami symetricky na opěrné válce a provede se postupné zatěžování. Nárůst síly působící na tlačný válec musí být $50 \pm 5 \text{ N.s}^{-1}$, až do okamžiku lomu.

U Michaelisova přístroje s brokovou zátěží se při výpočtu pevnosti v ohybu vychází ze síly vyvinuté v okamžiku lomu a to zvážením zátěže.

Pevnost v ohybu se vypočte ze vzorce:

Pro trámečky 20 x 20 x 100 mm

$$\sigma_{Po} = 7,35 \cdot m$$

kde σ_{Po} je pevnost v ohybu v MPa

m je hmotnost nádoby s broky v kg

3.4.2 Přístroj pro měření pevnosti v tlaku

Zařízení pro zkoušení pevnosti v tlaku sestává ze dvou broušených ploch z oceli o nejmenší tvrdosti uspořádaných tak, že během zkoušky jsou osově přesně nad sebou. Odchylka rovinosti obou plošek nesmí být větší než $\pm 0,1$ mm. Každá ploška musí mít jednu stranu o rozměru 62,5 mm s největší povolenou úchylkou $\pm 0,1$ mm, druhá strana je vymezena pouze rozměrem zkušebního trámečku, tj. 40 mm. Lisovací plocha je tedy 2500 mm^2 . Obě plochy jsou umístěny ve stativu. Zatímco spodní plocha je pevná, horní plocha je kulově uložena v pohyblivé části stativu, vedené kolmo na spodní plochu a pomocí per držena tak, aby v klidové poloze byla vzdálenost mezi oběma plochami asi 45 mm. Pohyblivá část stativu musí být snadno posuvná. Zarážka vymezující uložení trámečku na zkušební plošky musí být $(3,0 \pm 1,5)$ mm za spodní ploškou.

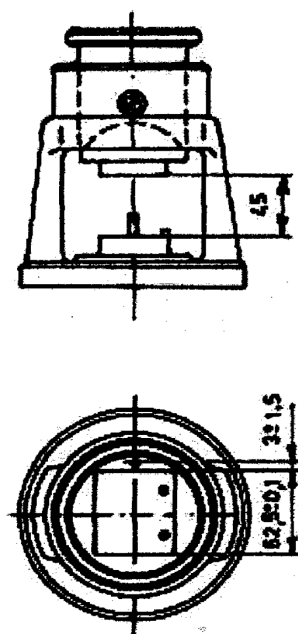
Pro zkušební trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm bylo použito obdobné zařízení. Lišilo se pouze tím, že obě broušené plochy byly pevně umístěny ve stavivu a jejich velikost byla přizpůsobena velikostem trámečků, tj. měly rozměr 20 x 20 mm. Lisovací plocha tedy byla 400 mm^2 . Zkušební lis musí vyvinout sílu 20 až 600 kN s přesností 3 %. Každé dva roky musí být úředně prověřen.

Pevnost v tlaku se zkouší na zlomcích trámečků. Očištěné zlomky se položí bočními plochami mezi obě destičky, přičemž se rovnou čelní stranou dorazí k zarážce. Po kontrole uložení a nastavení ploch jsou zlomky trámečky zatěžovány. Nárůst tlaku musí být $3,7 \text{ kN.s}^{-1}$ na plochu 2500 mm^2 zlomku. Nárůst síly musí být plynulý a zatěžování nesmí být ukončeno dříve než za 10 s.

Pevnost v tlaku se vypočte ze vzorce:

Pro trámečky 20x20x100 mm: $\sigma_{pd} = 2,5 \cdot F$

kde σ_{pd} je pevnost v tlaku v MPa ($1 \text{ MPa} = 1 \text{ N.mm}^{-2}$)
F síla nutná k porušení zlomku trámečku v MPa



Obr. 10

Lis na měření pevnosti v tlaku

3.5 Rentgenová difrakční analýza

RTG analýza je analytická metoda, která se používá ke stanovení mineralogického (fázového) složení látek, které mají krystalický charakter. Principem metody je dopad rentgenového záření na krystal. Díky periodičnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a následné interferenci, tj. difrakci. V práškovém (polykrystalickém) vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány náhodně. Vzhledem k jejich nekonečnému počtu ve vzorku jsou vždy orientovány tak, že jejich soubor rovin (hkl) splňuje pro dopadající záření difrakční podmínku pro úhel θ z Braggovy rovnice:

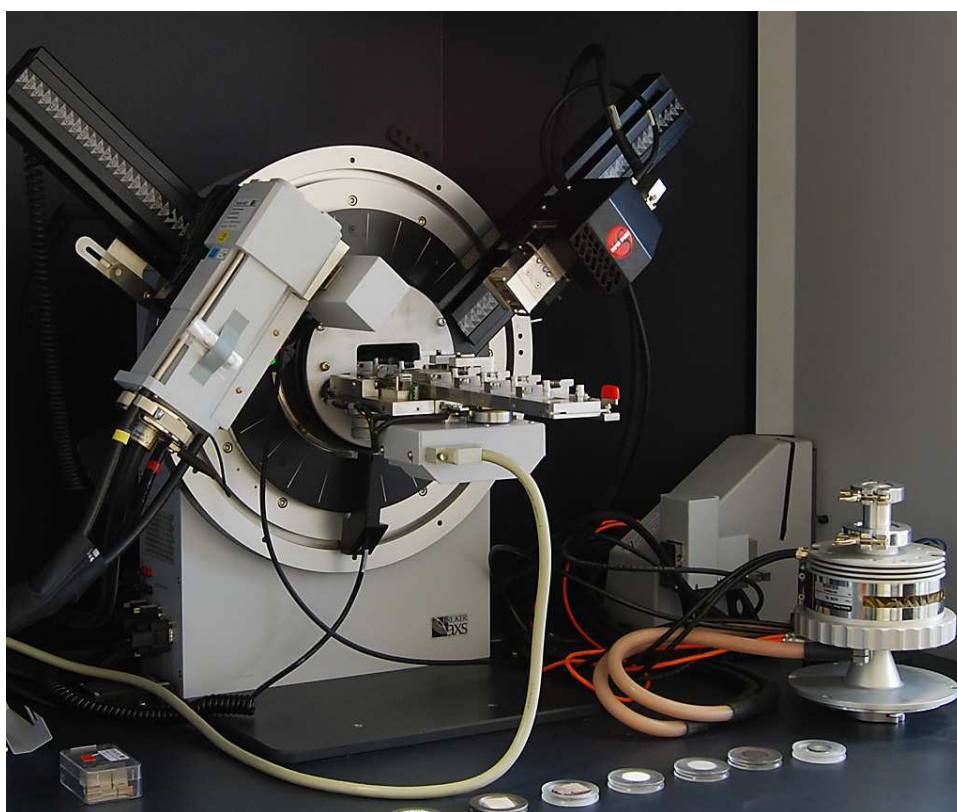
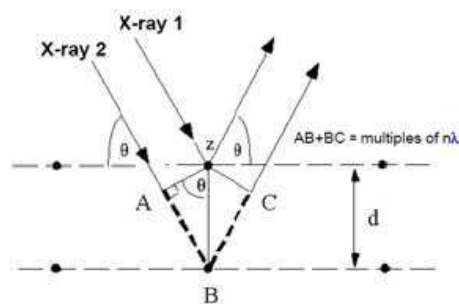
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

λ vlnová délka rentgenového záření

n celé číslo

d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu

θ úhel difrakce rentgenového záření



Obr. 11

Rentgenový difraktometr firmy Bruker AXS, řady D8

3.6 Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA)

Dalším podstatným a důležitým zdrojem informací o povaze testovaných materiálů jsou plynné produkty jejich tepelného rozkladu. Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA – Efluenční plynová analýza) určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plynných směsí. Používá TGA v kombinaci s různými spektrometry či chromatografy.

Jako příklad lze uvést kombinace:

- TGA + MS – termogravimetrie v kombinaci s hmotnostní spektrometrií,
- TGA + FT-IR – termogravimetrie v kombinaci s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací,
- TGA + GC – termogravimetrie v kombinaci s plynovou chromatografií.

Plynné produkty rozkladných procesů, které jsou ve vzorku tepelně indukovány, byly přes vyhřívanou kapiláru přiváděny do měřicí cely infračerveného spektrometru. Zde byla stanovena jejich kvalita a teplotní interval, na kterém se tyto plyny uvolňují.²¹

Zařízení a uspořádání EGA analýzy je zobrazeno na obrázku 12.



Obr.12

Uspořádání termické analýzy (zleva monitor, IR- analyzátor Thermo Nicolet iS10, TG-DTA TA Instruments SDT Q600, propojené vyhřívanou kapilárou)

3.6.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza je především metodou pro určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých podílů na základě sledování úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu. Úbytek hmotnosti vzorku je sledován v závislosti na teplotě nebo času. Měření se provádí v inertní nebo oxidační atmosféře. Pokud se složení vzorku nemění, je závislostí vodorovná přímka. Jakmile ve vzorku dojde k procesu spojeném s úbytkem hmoty (dekarbonatace, dehydratace apod.), projeví se to na termogravimetrické křivce úbytkem hmotnosti jako sestupný schod. Teploty, při kterých se tyto změny dějí, souvisí se složením, velikost těchto změn s obsahem složky zodpovědné za úbytek hmotnosti.²²

Zařízení a uspořádání TGA analýzy je zobrazeno na obrázku 12.

3.6.2 Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza patří mezi termické metody, které jsou založeny na sledování účinku dodávaného nebo odebíraného tepla na vlastnosti vzorku. DTA měří teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávacím materiálem jako funkcí teploty při zahřívání nebo ochlazování materiálu. Teplota srovnávacího materiálu se mění lineárně a odpovídá teplotě pece. Křivka DTA nebo také termogram zkoušeného vzorku je funkcí tepelného toku v závislosti na teplotě. Maxima odpovídají exotermickým a minima endotermickým dějům. Plocha píku odpovídá reakčnímu teplu. $T_{\max}$ nebo $T_{\min}$ jsou pro zkoumanou látku za daných podmínek charakteristické.²³

3.6.3 Infračervená spektrometrie (FT-IR)

Infračervená spektrometrie patří do skupiny nedestruktivních metod. Je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek. Technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem, ve kterém dochází ke změně rotačně-vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v oblasti vlnových délek 0,8–1000 μm . Pro identifikaci a určování chemické struktury má největší význam střední infračervená oblast 4000–200 cm^{-1} .²²

Uspořádání FR-IR analýzy stejné jako na obr. 12.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole je popsáno složení směsí připravených kompozitů z energosádrovců a fluidních popílků s dalšími přísadami. Dále jsou zde popsány testy a vyhodnocení pevnostních zkoušek. Cílem experimentu bylo sledovat obsah sířičitanů a jejich vliv na mechanické vlastnosti.

4.1 Vysvětlivky k tabulkám

ENS	energósádovec
PC	portlandský cement
A	směs portlandského cementu s druhotnou surovinou
B	směs hlinitanového cementu s druhotnou surovinou
C	směs vápenného hydrátu s druhotnou surovinou
D	směs portlandského slínku s druhotnou surovinou
E	směs portlandského slínku s dusitanem sodným
σ_{p0}	pevnost vzorku v tahu za ohybu v MPa
σ_{pd}	pevnost vzorku v tlaku v MPa
w/c	vodní součinitel, podíl vody v ml k obsahu pojiva, resp. suché směsi v g
m	hmotnost vzorku v g
ρ	objemová hmotnost vzorku v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
1d, 4d, 7d,....	1, 4, 7....denní pevnosti
p.ú.	poměr účinnosti $\text{p.ú.} = \frac{\text{tlak(MPa)} \cdot 100}{\rho(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}$

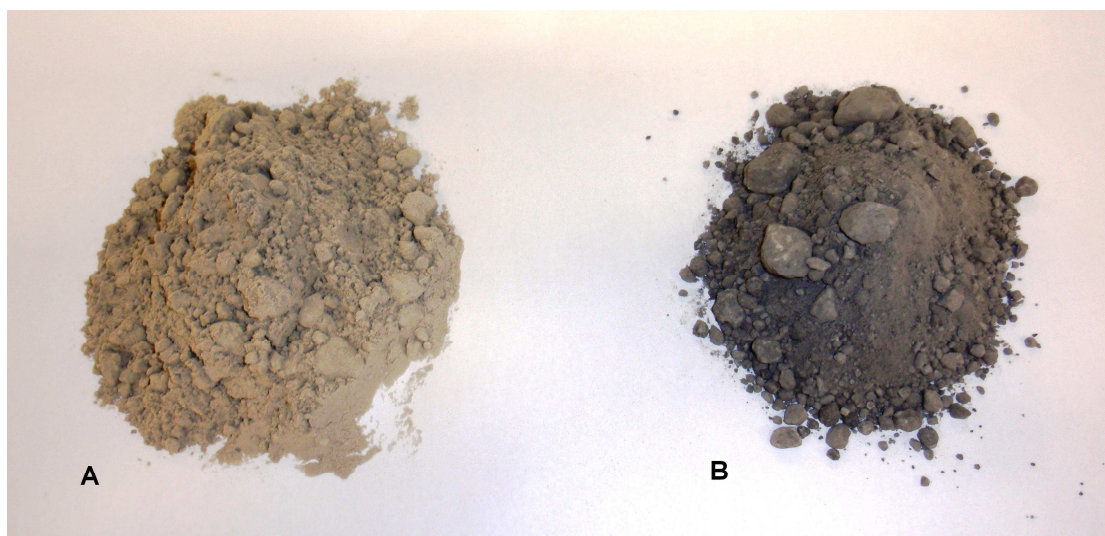
4.2 Použité suroviny

- ENERGOSÁDROVEC – Opatovice, Mělník
- FLUIDNÍ LOŽOVÝ POPEL – Tisová, Ledvice
jemně mletý popel
- PORTLANDSKÝ STRUSKOVÝ CEMENT
CEM II/B-S 32,5 R cementárna Hranice
- HLINITANOVÝ CEMENT
Secar 51
- VÁPENNÝ HYDRÁT – Vápenka Vitošov
CL 90
- PORTLANDSKÝ SLÍNEK
- DIHYDRÁT SÍŘIČITANU VÁPENATÉHO
- DUSITAN SODNÝ
- PÍSEK
ČSN 72 1208 (ČR)
– jemný písek, I.
- SUK
speciálně upravený křemen (jemně mletý SiO_2)
- DESTILOVANÁ VODA

4.2.1 Charakteristika použitých druhotných surovin

V této kapitole jsou uvedeny obrázky použitých druhotných surovin, jsou zde vidět zejména rozdíly v jejich barvě a zrnitosti.

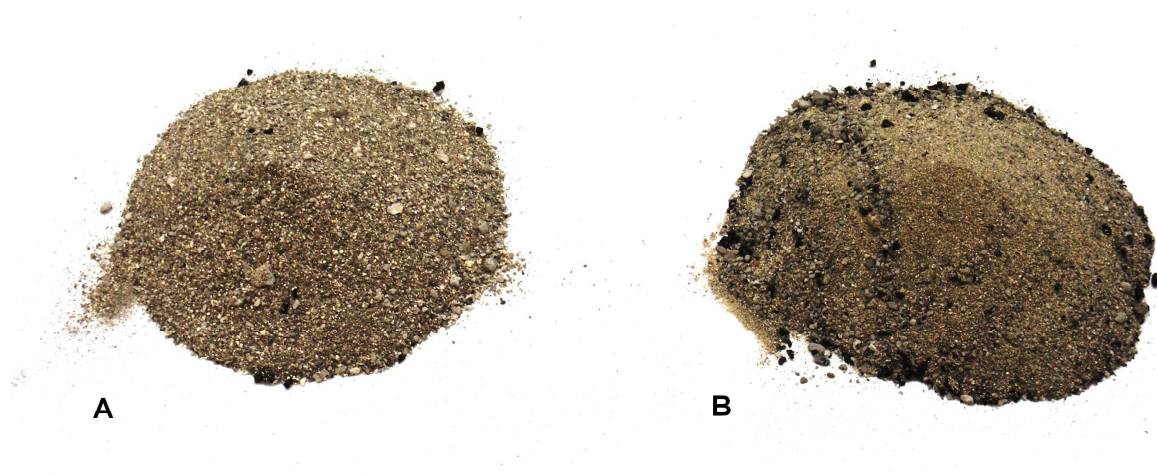
- ENERGOSÁDROVEC
Opatovice – šedý prášek
Mělník – černý prášek



Obr. 13

Barevné odlišnosti energosádovce A-Opatovice, B-Mělník

- FLUIDNÍ LOŽOVÝ POPEL
Tisová – tmavě šedý popel se zbytky nespáleného uhlí.
Ledvice – světle šedý popel.



Obr. 14

Barevné odlišnosti fluidního ložového popílku A-Ledvice, B-Tisová

4.3 Výsledky analýz vstupních surovin

Tato kapitola rekapituluje výsledky analýz vstupních surovin, metody stanovení jsou popsány výše v kapitolách 3.5 a 3.6. Provedeny byly tyto analýzy: RTG difrakční analýza, TG-DTA analýza a FT-IR analýza.

Kromě charakterizace fází bylo vyhodnoceno také jejich orientační zastoupení v testovaných vstupních surovinách (tabulka 11a 12) a to ve škále:

- (+++)
 - (++)
 - (+)
 - (-)
- fáze tvoří majoritní složku
fáze přítomna ve značném množství
fáze přítomna v malém množství
fáze není přítomna

Tabulka 11

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve fluidních ložových popelů

	Fluidní popel Tisová – lože	Fluidní popel Ledvice – lože
Portlandit	+	++
Anhydrit	++	+++
Křemen	+++	++
Oxid vápenatý	+++	+++
Magnetit	-	+
Hematit	-	+
Illit	+	+
Živce	++	+
Gehlenit	-	?
Kalcit	+	+
Amorfní fáze	+	+

Tabulka 12

Přibližné zastoupení jednotlivých fází v energosádrovců

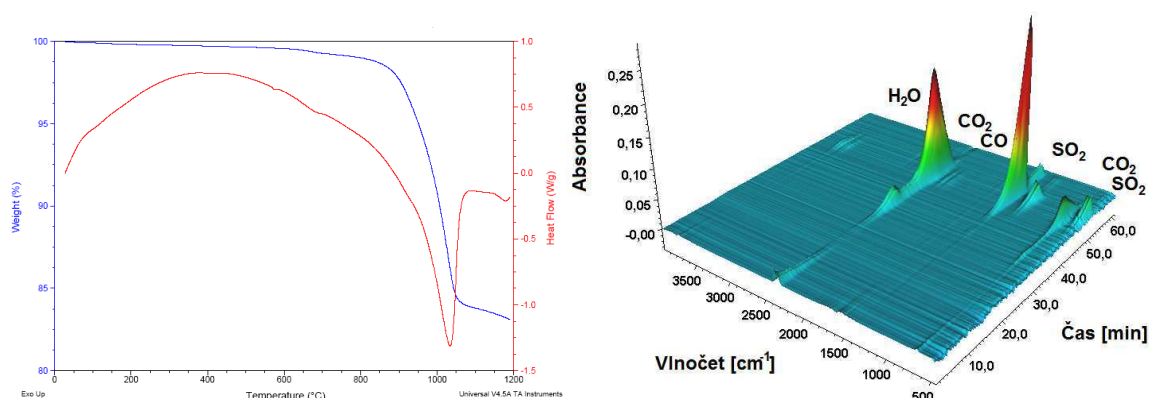
	Opatovice	Mělník
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+++	+++
SiO_2	+	-
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	++	+

Diagramy z rentgenové difrakční analýzy energosádrovců a fluidních ložových popílků jsou připojeny v přílohách I–IV.

4.3.1 TG-DTA a EGA analýza

K vlastní analýze bylo do platinového kelímku naváženo ~30 mg vzorku, který byl rovnoměrně rozvrstven po dně kelímku a přenesen na horizontální držák vzorku. Vzorek byl zahříván rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu $1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stanovení bylo provedeno s použitím práškového korundu jako srovnávacího vzorku (standardu). Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

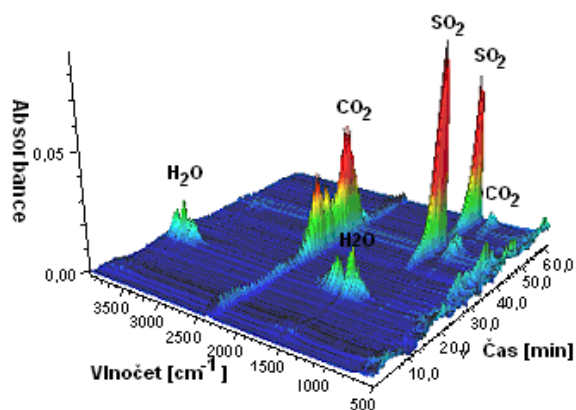
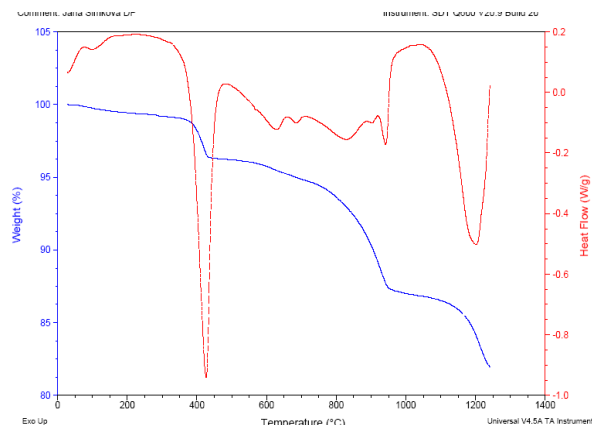
Fázové složení fluidního popela: Portlandit, anhydrit, křemen, oxid vápenatý, magnetit, hematit, kalcit a amorfni fáze. Pravděpodobná je přítomnost illitu, anatasu, gehlenitů a živců.



Obr. 15

TG-DTA fluidního ložového popílku Ledvice

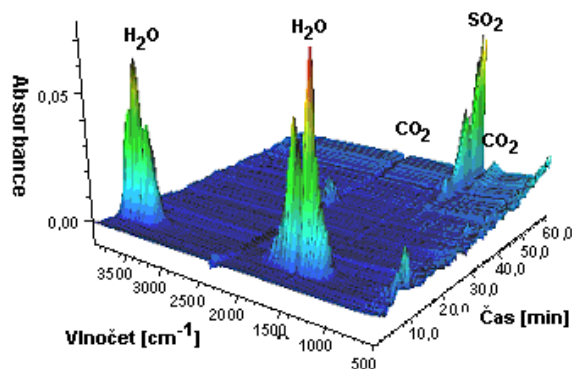
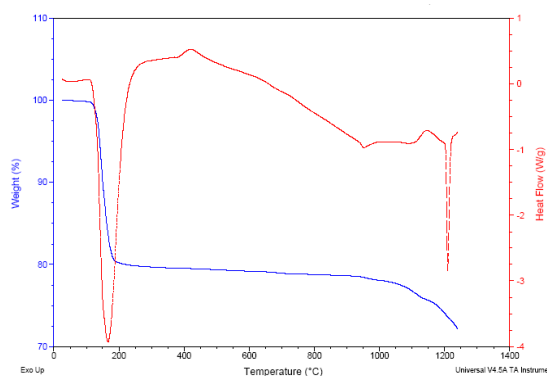
Vzorek ložového popílku Ledvice obsahuje kalcit, jehož rozklad se na EGA projevil zvýšeným obsahem oxidu uhličitého v plynné fázi. Rozklad kalcitu je zahájen při teplotě $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ a efekt dosahuje maxima při teplotě $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z hmotnostní ztráty lze obsah kalcitu ve vzorku odhadnout na 0,8 %. Na dekarbonatáci CaCO_3 přímo navazuje vyhořívání zbytkového uhlíku ze vzorku. Proces probíhá maximální rychlostí při teplotě $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vedle rostoucí koncentrace CO_2 a CO lze v nosném plynu zaznamenat rostoucí koncentraci oxidu siřičitého. V průběhu termické analýzy se hmotnost vzorku snížila o 16,9 %.



Obr. 16

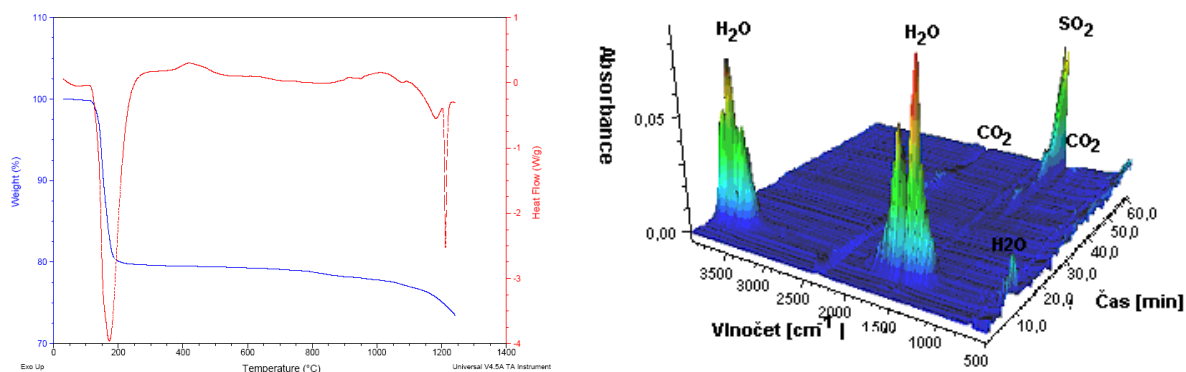
TG-DTA fluidního ložového popílku Tisová

Vzorek ložového popílku Tisová se rozkládá trojstupňovitě. V prvním kroku se rozkládá portlandit, a to na produkty CaO a H_2O v rozmezí teplot 390–430 °C, teplota rozkladu byla 406 °C. Na EGA se toto projeví množstvím vody v podobě vodní páry. Na rozklad portlanditu plynule navazuje vyhořívání zbytků nespáleného uhlí. Menší endoterm kolem 900 °C představuje rozklad přebytku vápence. Mezi prvním a druhým krokem můžeme na EGA zaznamenat vysoký pík patřící CO_2 . Zde se projevuje maximum rozkladu kalcitu společně s oxidem uhličitým, který vzniká hořením přítomného nedopalu uhlí. V posledním kroku se začíná rozkládat anhydrit. Měření bylo ukončeno při 1250 °C, kdy ještě nebyl rozložen veškerý anhydrit, proto množství anhydritu nelze učit. Na EGA grafu je tento jev indikován přítomností SO_2 . V průběhu termické analýzy se hmotnost vzorku celkově snížila o 18,2 %.



Obr. 17

TG-DTA energosádrovce Opatovice



Obr. 18
TG-DTA energosádrovce Mělník

Vzorky energosádrovců ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) z elektrárny Opatovice a Mělník začínají ztrácet vázanou vodu kolem 105°C a přecházejí na hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) a při dalším zvyšování teploty přecházejí na anhydrit III. Na EGA lze pozorovat již od 100°C velké množství vodní páry. Hmotnostní ztráta činila 20 %. Dále je ze záznamu patrný rozklad zbytku kalcitu (endoterm kolem 900°C). Tento jev je doprovázen uvolněním CO_2 (EGA). Při stoupající teplotě se pozvolna anhydrit III mění na anhydrit II až na anhydrit I (1200°C). Při teplotě nad 1000°C indikujeme rozklad CaSO_4 na CaO a SO_2 . Oxid siřičitý pak ve vzorku stále stoupá.

4.3.2 Infračervená spektrometrie

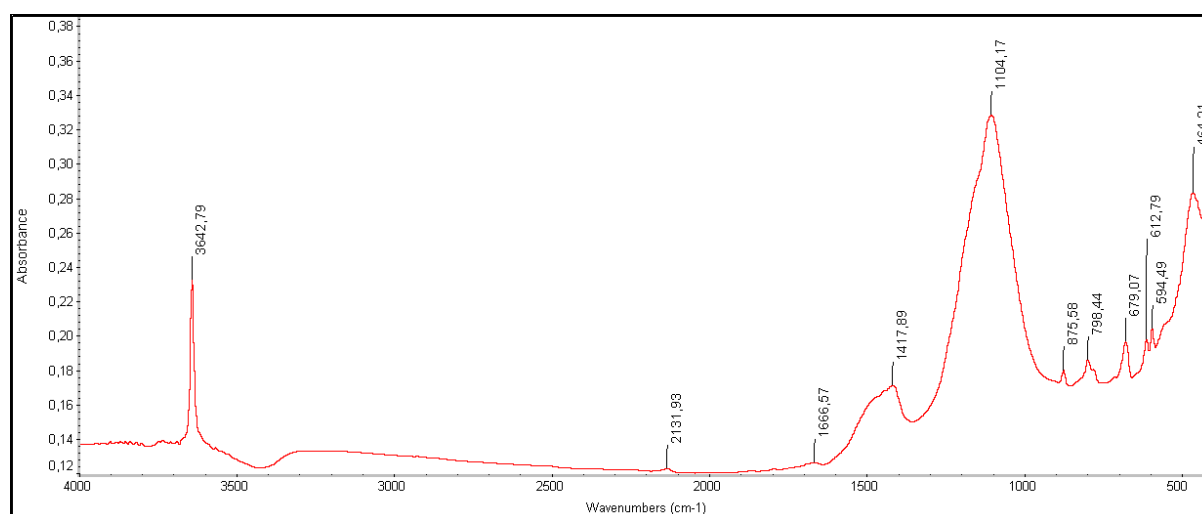
FT-IR spektrometrie byla provedena technikou KBr tablet. Dávkování vzorku do tablety bylo vzhledem ke kvalitativní analýze pouze orientační. Analýza byla provedena na spektrometru Thermo Nicolet iS10 s následujícím experimentálním nastavením:

Rozsah měření: $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$
Počet skenů: 64
Rozlišení: 8 cm^{-1}

Tabulka 13

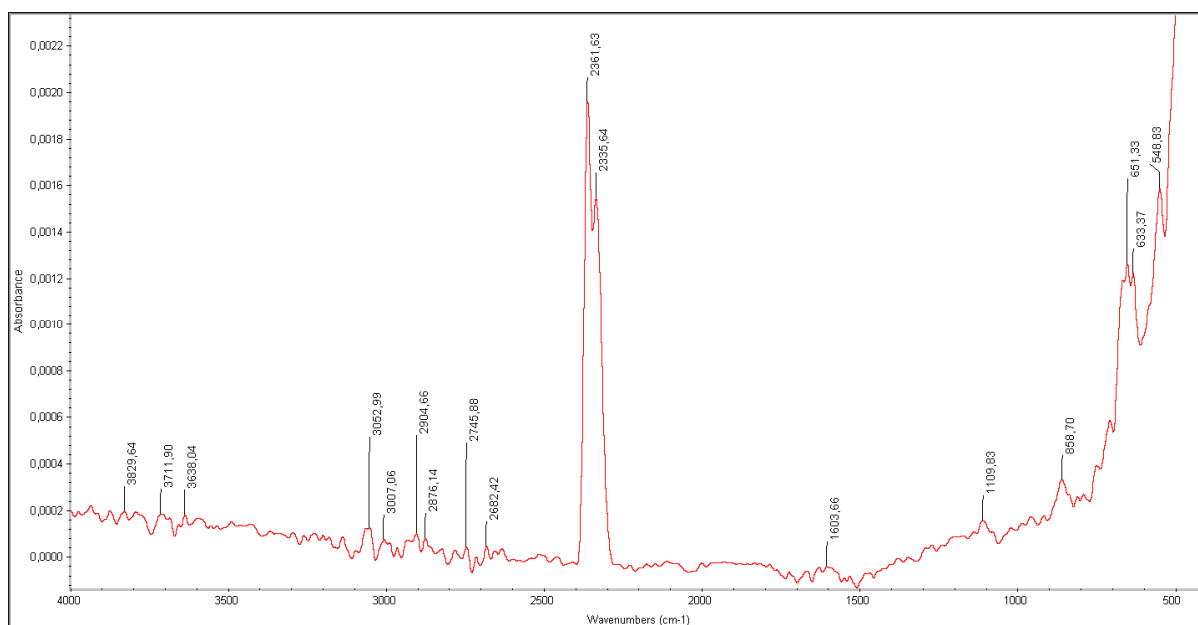
Příklad vibračních pásů identifikovaných v FT-IR spektrech pro fluidní ložový popel z Ledvic:

$1/\lambda$ [cm^{-1}]	vibrace	vazba	pozn.
3642	ν	O-H	stretching OH skupiny portlanditu; ref.: [b]
3430	ν_1 (A_1)	O-H...OH	povrchově adsorbovaná voda; ref.: [b]
1800	$\nu_1 + \nu_4$	CO_3^{2-}	kalcit; ref.: [b]
1622	ν_2 (A_1)	O-H	adsorbovaná voda; ref.: [b]
1410	ν_3 (E')	CO_3^{2-}	kalcit; ref.: [b]
1150	ν_3 (F_2)	SO_4^{2-}	vibrace ν_3 SO_4^{2-} v anhydritu; ref.: [b]
1102	ν_3 (F_2)	SiO_4^{4-}	křemen (jen fluidní) [spektrum SiO_2]
876	$\nu_2(A_2'')$	CO_3^{2-}	kalcit; ref.: [b]
799	ν_1 (A_1)	SiO_4^{4-}	rozštěpení degenerované vibrace ν_1 (A_1) v tetraedru SiO_4^{4-} křemenu [b, spektrum SiO_2]
779			
679	ν_4 (F_2)	SO_4^{2-}	rozštěpení degenerované vibrace ν_4 skupiny SO_4^{2-} v anhydritu; ref.: [b]
612			
594			
556	ν_4 (F_2)	SiO_4^{4-}	rozštěpení degenerované vibrace ν_4 (F_2) v tetraedru SiO_4^{4-} křemenu [b, spektrum SiO_2]
465			

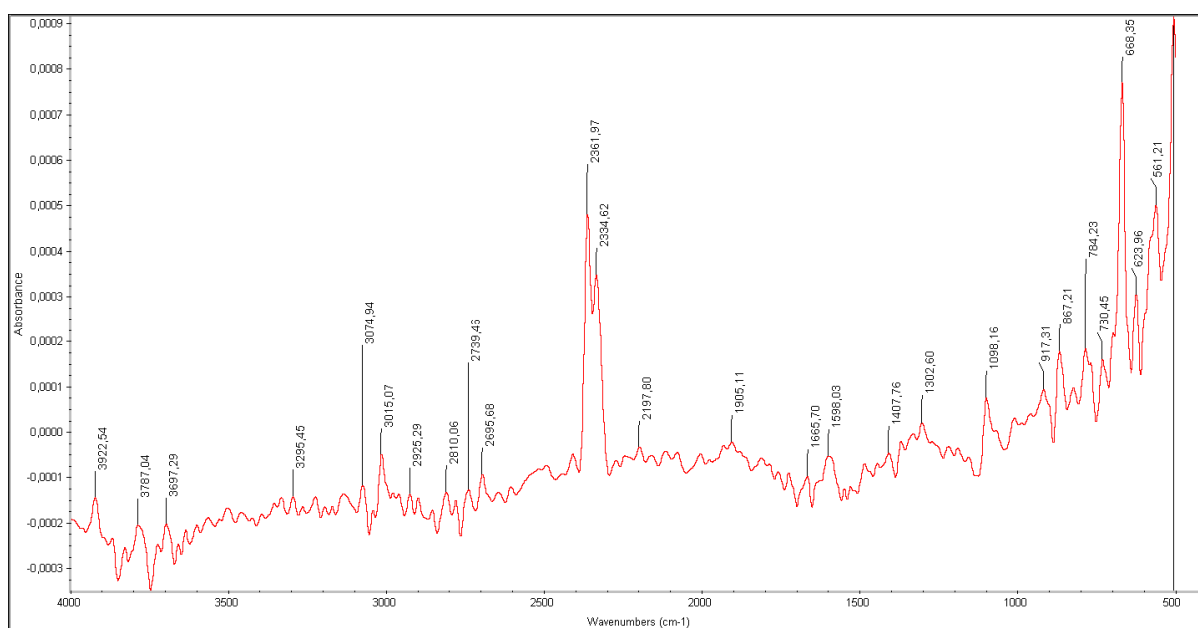


Obr. 19

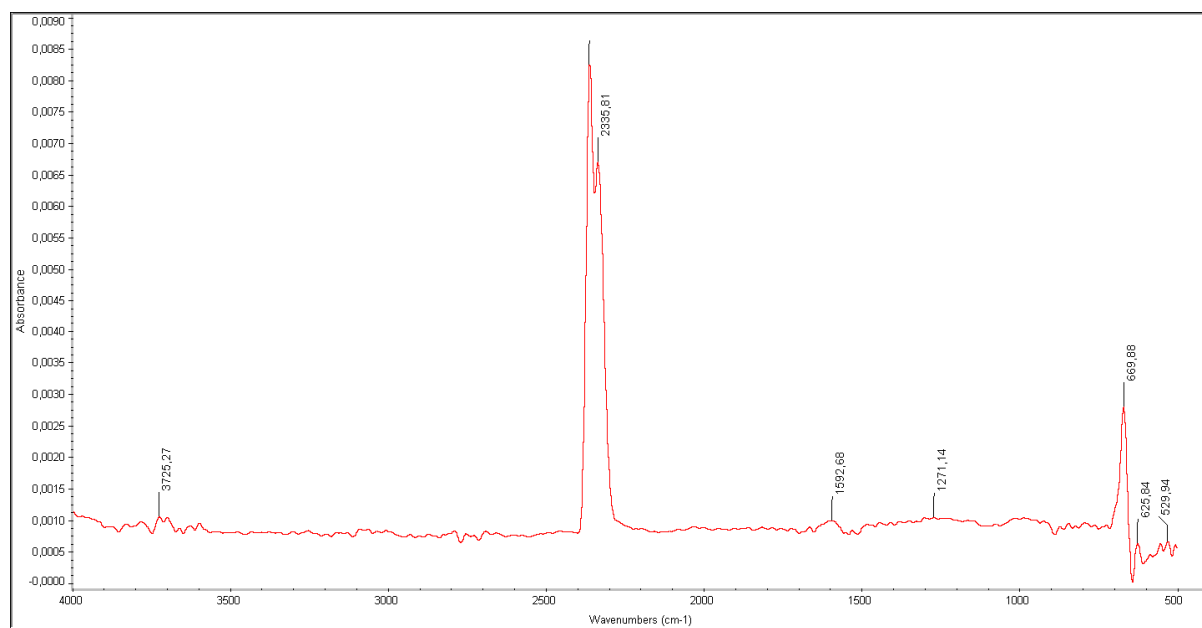
FT-IR spektrum fluidního ložového popele z Ledvic



Obr. 20
FT-IR spektrum fluidního ložového popela z Tisové



Obr. 21
FT-IR spektrum energosádrovce Opatovice



Obr. 22
FT-IR spektrum energosádrovce Mělník

4.4 Testy na kompozitech připravených ze surovin s obsahem siřičitanů

Následující kapitoly popisují experimenty s kompozity přidavkem suroviny, která obsahuje mimo síranů také siřičitany. Přidavky těchto surovin jsou testovány ve standardních pojivových systémech, jako jsou portlandský a hlinitanový cement, vápenný hydrát a portlandský slínek (retardace tuhnutí). Testovací směsi byly připraveny tak, aby obsahovaly vždy 3,5 % SO_3 (přepočteno dle obsahu v jednotlivých surovinách). Každá směs se skládala z 500 g pojiva (různé poměry složek závislosti na obsahu siřičitanů) a 500g kameniva (částicové výztuže) složeného z několika frakcí.

Bylo připraveno šestnáct různých směsí (kompozice jsou popsány níže v textu), připravená testovací tělíska měla rozměry 20 x 20 x 100 mm.

U všech připravených vzorků byl sledován volumetricky obsah siřičitanů v časové závislosti.

Poznámka

Při přípravě vzorků s obsahem ložového popela z Tisové se při hydrataci hned po smísení s vodou uvolňovalo více tepla než u ostatních použitých donorů siřičitanů. To je způsobeno obsahem volného CaO , které potřebuje poměrně velké množství vody při svém „hašení“, na Ca(OH)_2 , to má také za následek přídavek většího množství záměsové vody.

4.4.1 Vliv přídavku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi portlandského cementu

Tato kapitola studuje vliv siřičitanů obsažených v přidávaných surovinách na mechanické vlastnosti kompozitů připravených na bázi portlandského cementu. Dále je zde studována rychlost, s jakou se siřičitany mění na sírany. Složení testovacích směsí je uvedeno v tabulce 14. Výsledky vývoje mechanických vlastností (pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku) uvádí tabulka 16 a obrázky 24, 25. Vývoj obsahu siřičitanů je uveden v tabulce 15 a na obrázku 23.

Tabulka 14

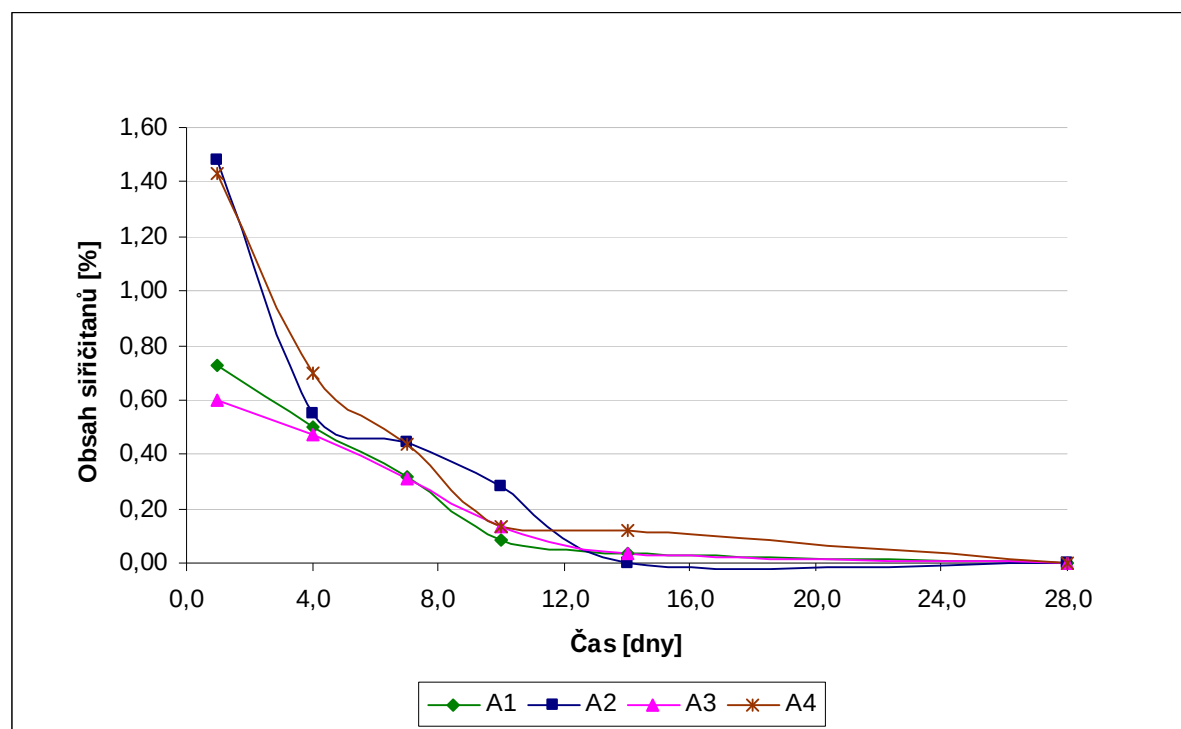
Složení směsí na bázi portlandského cementu

suroviny	A1	A2	A3	A4
PC 32,5 R	165	40	160	156
ENS – Opatovice	335	–	–	–
ENS - Mělník	–	460	–	–
fl.popel –Tisová	–	–	340	–
fl. popel – Ledvice	–	–	–	344
písek	350	350	350	350
SUK	150	150	150	150
voda	200	190	230	250
w/c	0,40	0,38	0,46	0,50

Tabulka 15

Úbytek siričitanů ve směsích na bázi portlandského cementu v časové závislosti

d	vzorek	obsah SO_3^{2-} [%]
1	A1	0,728
	A2	1,48
	A3	0,6
	A4	1,43
4	A1	0,501
	A2	0,549
	A3	0,47
	A4	0,695
7	A1	0,316
	A2	0,445
	A3	0,311
	A4	0,436
10	A1	0,087
	A2	0,282
	A3	0,137
	A4	0,133
14	A1	0,034
	A2	0
	A3	0,034
	A4	0,122
28	A1	0
	A2	0
	A3	0
	A4	0

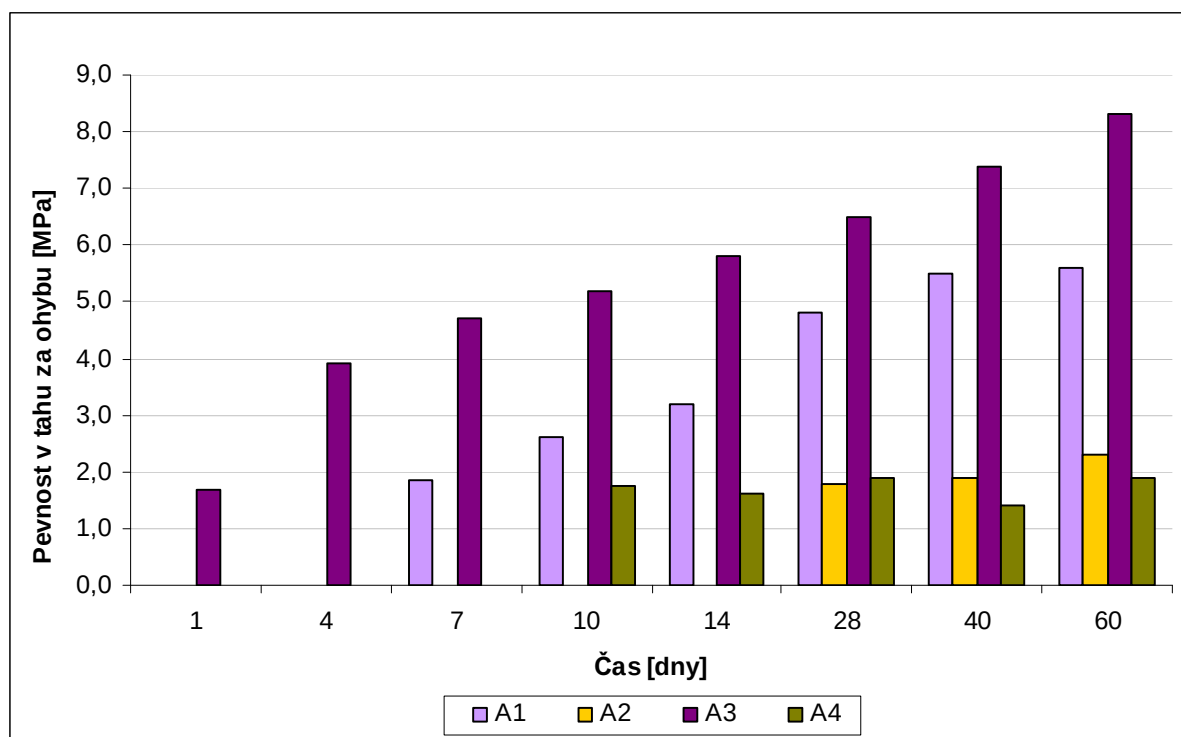
**Obr. 23**

Vývoj obsahu siričitanů ve vzorcích na bázi portlandského cementu

Tabulka 16

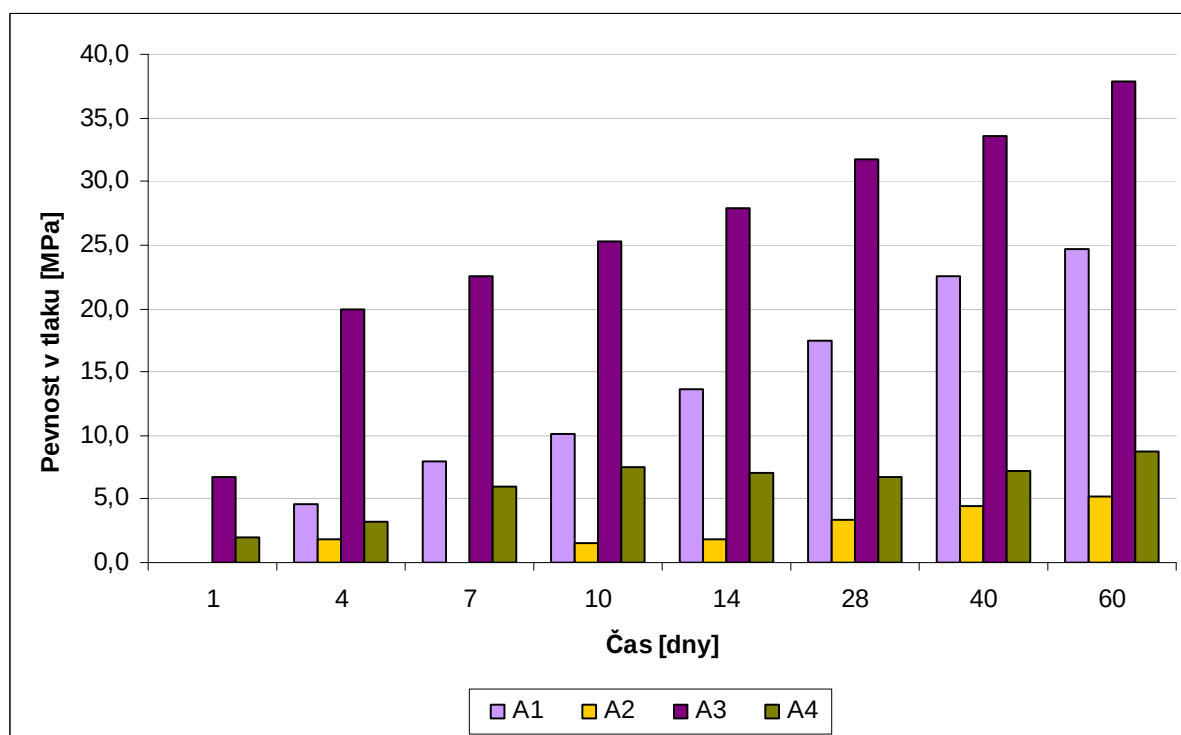
Výsledné pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku u kompozitů na bázi portlandského cementu v časové závislosti (x – pod hranicí měřitelnosti)

d	vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	m[g]	ρ [kg·m ⁻³]	p.ú.
1	A1	x	x	70	1750	0,0
	A2	x	x	70	1750	0,0
	A3	1,7	6,8	77	1925	0,4
	A4	x	2,0	65	1625	0,1
4	A1	x	4,6	67	1675	0,3
	A2	x	1,9	70	1750	0,1
	A3	3,9	20,0	70	1750	1,1
	A4	x	3,2	67	1675	0,2
7	A1	1,8	8,0	68	1700	0,5
	A2	x	x	66	1650	0,0
	A3	4,7	22,5	69	1725	1,3
	A4	x	6,0	64	1600	0,4
10	A1	2,6	10,1	67	1675	0,6
	A2	x	1,5	67	1675	0,1
	A3	5,2	25,3	74	1850	1,4
	A4	1,7	7,5	67	1675	0,4
14	A1	3,2	13,6	71	1775	0,8
	A2	x	1,9	64	1600	0,1
	A3	5,8	27,9	75	1875	1,5
	A4	1,6	5,0	66	1650	0,3
28	A1	4,8	17,4	67	1675	1,0
	A2	1,8	3,4	65	1625	0,2
	A3	6,5	31,7	72	1800	1,8
	A4	1,9	6,7	67	1675	0,4
40	A1	5,5	22,6	69	1725	1,3
	A2	1,9	4,4	65	1625	0,3
	A3	7,4	33,6	72	1800	1,9
	A4	1,4	7,2	63	1575	0,5
60	A1	5,6	24,6	69	1725	1,4
	A2	2,3	5,2	62	1550	0,3
	A3	8,3	37,9	76	1900	2,0
	A4	1,9	8,7	66	1650	0,5



Obr. 24

Vývoj pevností v tahu za ohybu u vzorků na bázi portlandského cementu



Obr. 25

Vývoj pevností v tlaku u vzorků na bázi portlandského cementu

Vyhodnocení

Experimenty na vzorcích na bázi portlandského cementu ukazují na fakt, že v těchto systémech se siřičitany samovolně transformují na sírany, nebo se stanou součástí fází nejpozději do 28. dne po namíchání. Nejrychleji přichází o siřičitany vzorky s přídatkem mělnického energosádrovce.

Dále byly sledovány pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Zde nejlepších vlastností dosahovaly vzorky s obsahem ložového popela z elektrárny v Tisové. Hodnoty pevností v tlaku se pohybovaly přes 30 MPa. Naproti tomu ledvický ložový popílek vykazoval pevnosti o mnoho nižší (do 10 MPa po 28 dnech). Za tento fakt pravděpodobně odpovídá téměř 4x větší obsah Fe_2O_3 v ledvickém produktu, za následek to pak mělo vznik málo pevných fází s obsahem této složky. Z energosádrovců dosahoval velmi nízkých pevností mělnický energosádrovec, to však bylo pravděpodobně způsobeno cca 4x nižším obsahem portlandského cementu.

4.4.2 Vliv přídatku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi hlinitanového cementu

Tato kapitola studuje vliv siřičitanů obsažených v přidávaných surovinách na mechanické vlastnosti kompozitů připravených na bázi hlinitanového cementu. Dále je zde studována rychlost, s jakou se siřičitany mění na sírany. Složení testovacích směsí je uvedeno v tabulce 17. Výsledky vývoje mechanických vlastností (pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku) uvádí tabulka 19 a obrázky 27, 28. Vývoj obsahu siřičitanů je uveden v tabulce 18 a na obrázku 26.

Tabulka 17

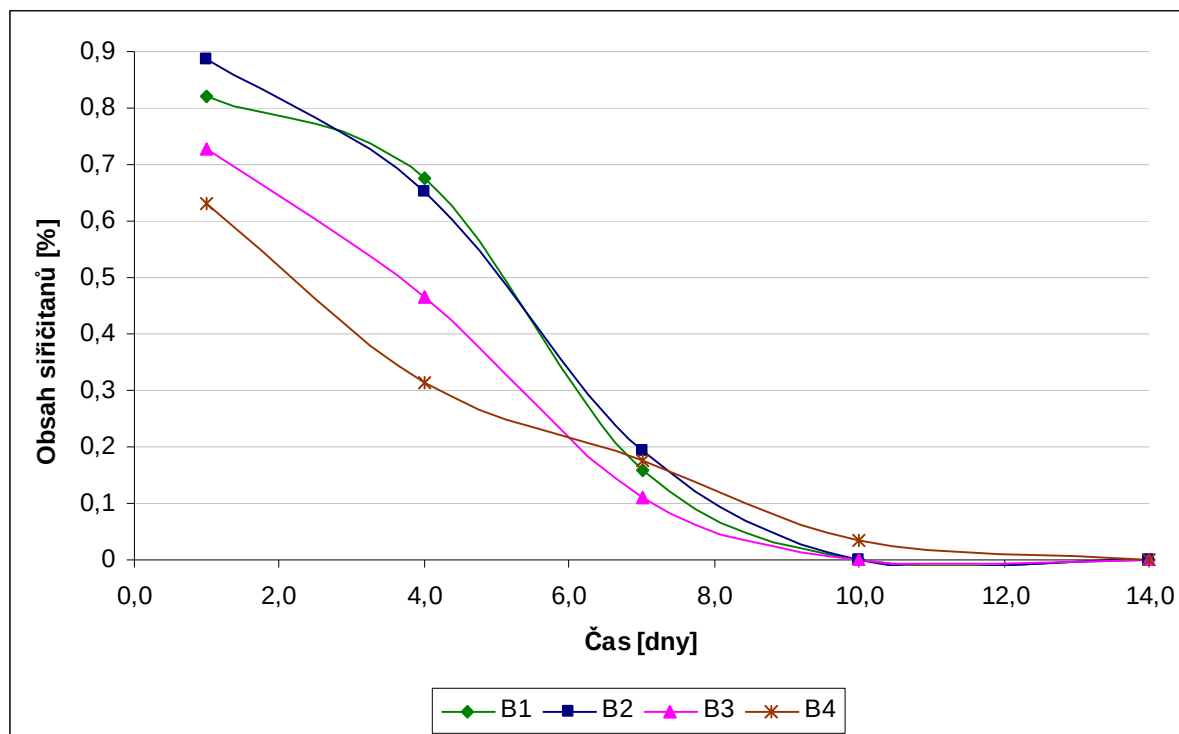
Složení směsí na bázi hlinitanového cementu

suroviny	B1	B2	B3	B4
Al-cement	165	40	160	156
ENS – Opatovice	335	–	–	–
ENS – Mělník	–	460	–	–
fl.popel – Tisová	–	–	340	–
fl. popel – Ledvice	–	–	–	344
písek	350	350	350	350
SUK	150	150	150	150
voda	185	190	360	290
w/c	0,37	0,38	0,72	0,58

Tabulka 18

Úbytek siričitanů ve směsích na bázi hlinitanového cementu v časové závislosti

d	vzorek	obsah SO_3^{2-} [%]
1	B1	0,82
	B2	0,887
	B3	0,728
	B4	0,631
4	B1	0,677
	B2	0,653
	B3	0,466
	B4	0,315
7	B1	0,158
	B2	0,193
	B3	0,11
	B4	0,175
10	B1	0
	B2	0
	B3	0
	B4	0,036
14	B1	0
	B2	0
	B3	0
	B4	0

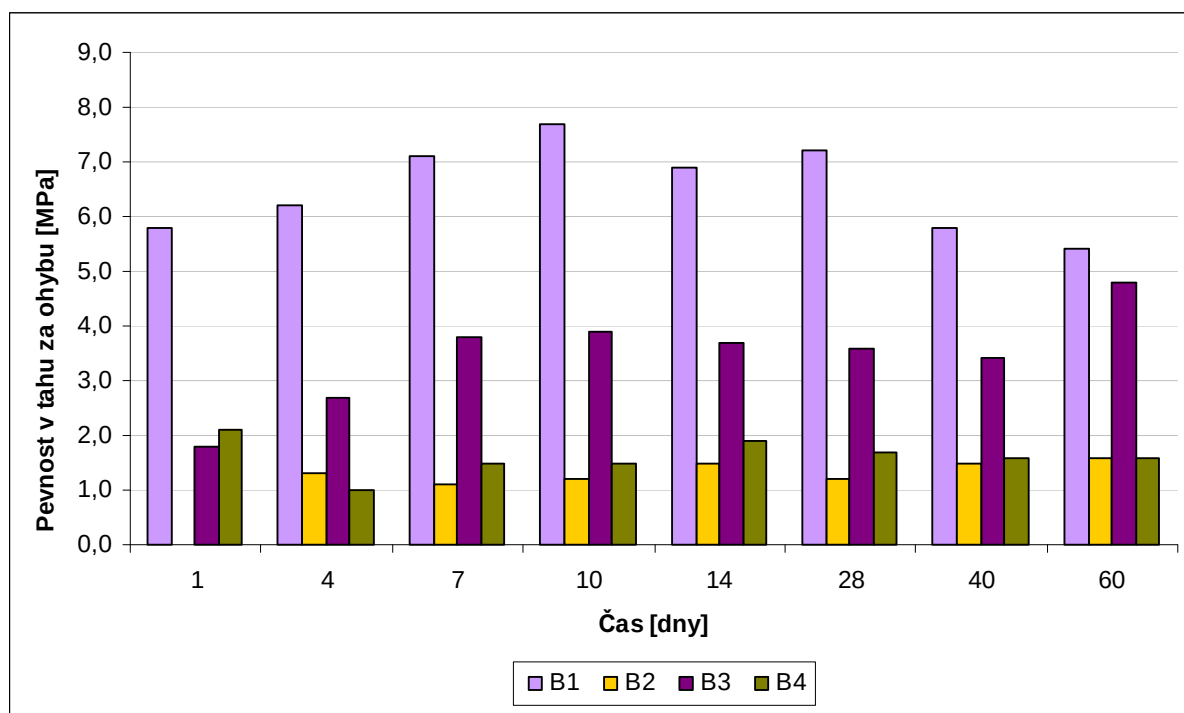
**Obr. 26**

Vývoj obsahu siričitanů ve vzorcích na bázi hlinitanového cementu

Tabulka 19

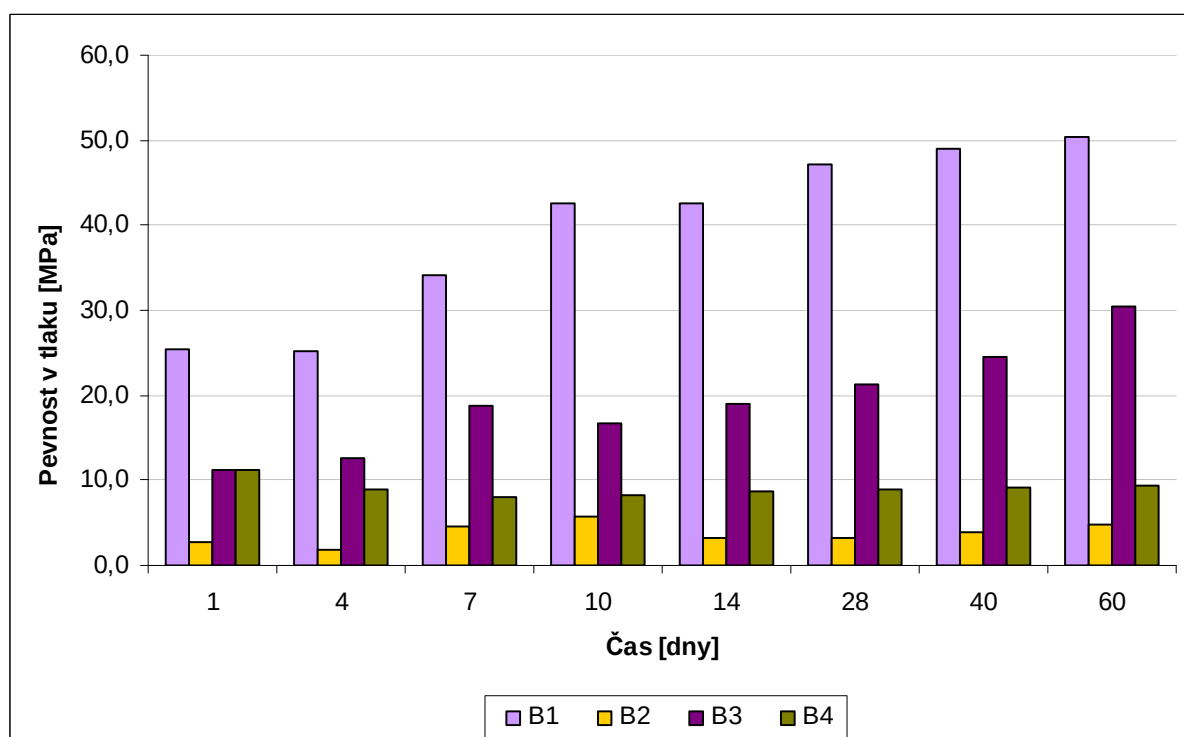
Výsledné pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku u kompozitů na bázi hlinitanového cementu v časové závislosti (x – pod hranicí měřitelnosti)

d	vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	m[g]	ρ [kg·m ⁻³]	p.ú.
1	B1	5,8	25,4	75	1875	1,4
	B2	x	2,8	66	1650	0,2
	B3	1,8	11,3	59	1475	0,8
	B4	2,1	11,2	66	1650	0,7
4	B1	6,2	25,3	72	1800	1,4
	B2	1,3	1,9	67	1675	0,1
	B3	2,7	12,6	60	1500	0,8
	B4	1,0	9,0	69	1725	0,5
7	B1	7,1	34,2	70	1750	2,0
	B2	1,1	4,5	64	1600	0,3
	B3	3,8	18,7	66	1650	1,1
	B4	1,5	8,0	68	1700	0,5
10	B1	7,7	42,5	64	1600	2,7
	B2	1,2	5,8	67	1675	0,3
	B3	3,9	16,7	61	1525	1,1
	B4	1,5	8,2	66	1650	0,5
14	B1	6,9	42,5	71	1775	2,4
	B2	1,5	3,3	67	1675	0,2
	B3	3,7	19,0	61	1525	1,2
	B4	1,9	8,7	67	1675	0,5
28	B1	7,2	47,2	71	1775	2,7
	B2	1,2	3,1	66	1650	0,2
	B3	3,6	21,2	61	1525	1,4
	B4	1,7	9,0	66	1650	0,5
40	B1	5,8	48,9	71	1775	2,8
	B2	1,5	4,0	67	1675	0,2
	B3	3,4	24,4	64	1600	1,5
	B4	1,6	9,2	66	1650	0,6
60	B1	5,4	50,3	70	1750	2,9
	B2	1,6	1,9	64	1600	0,1
	B3	4,8	30,5	64	1600	1,9
	B4	1,6	9,4	64	1600	0,6



Obr. 27

Vývoj pevností v tahu za ohybu u vzorků na bázi hlinitanového cementu



Obr. 28

Vývoj pevností v tlaku u vzorků na bázi hlinitanového cementu

Vyhodnocení

U vzorků na bázi hlinitanového cementu vymizely siřičitany do desátého dne zrání u všech směsí s výjimkou směsi s přídavkem ledvického popílku (0,036 %), zde byl obsah siřičitnů na nule až po 14 dnech. To lze odůvodnit odlišným složením ledvického popílku. Celkově však rychlý úbytek siřičitanů má na svědomí pravděpodobně rychlá tvorba hydratačního produktu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), který je obdobou ettringitu a poměrně velký obsah Al-fází v hlinitanovém cementu podporuje jeho tvorbu, část siřičitanů se jako v předchozím případě mění na sírany.

Pevnostní charakteristiky byly nejlepší u vzorků s přídavkem ENS Opatovice, ENS Mělník opět díky nízkému přídavku Al-cementu vykazoval nevalné pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu. Z ložových popílků měl vyšší pevnosti opět popílek z Tisové.

Vysoké pevnosti směsi s indexem 1 byly pravděpodobně způsobeny vznikem výše uvedeného hydratačního produktu, jež byl v tomto systému pravděpodobně nositelem pevností. V tomto případě bylo dosaženo pevností v tlaku až 47 MPa.

4.4.3 Vliv přídavku surovin s obsahem siřičitanů na výsledné vlastnosti kompozitů na bázi vápenného hydrátu

Tato kapitola studuje vliv siřičitanů obsažených v přidávaných surovinách na mechanické vlastnosti kompozitů připravených na bázi vápenného hydrátu. Dále je zde studována rychlost, s jakou se siřičitany mění na sírany. Složení testovacích směsí je uvedeno v tabulce 20. Výsledky vývoje mechanických vlastností (pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku) uvádí tabulka 22 a obrázky 30, 31. Vývoj obsahu siřičitanů je uveden v tabulce 21 a na obrázku 29.

Tabulka 20

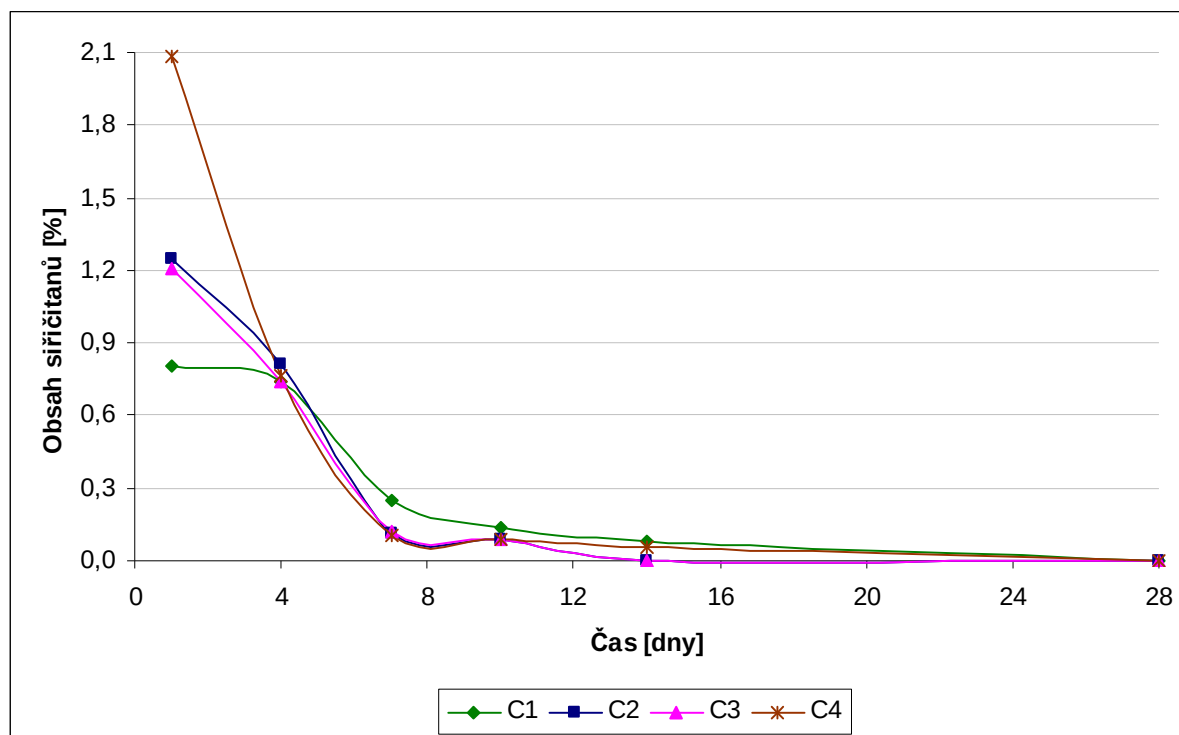
Složení směsí na bázi vápenného hydrátu

suroviny	C1	C2	C3	C4
Ca(OH) ₂	165	40	160	156
ENS – Opatovice	335	–	–	–
ENS – Mělník	–	460	–	–
fl.popel – Tisová	–	–	340	–
fl. popel – Ledvice	–	–	–	344
písek	350	350	350	350
SUK	150	150	150	150
voda	225	220	300	275
w/c	0,45	0,44	0,6	0,55

Tabulka 21

Úbytek siričitanů ve směsích na bázi vápenného hydrátu v časové závislosti

d	vzorek	obsah SO_3^{2-} [%]
1	C1	0,806
	C2	1,245
	C3	1,205
	C4	2,08
4	C1	0,738
	C2	0,814
	C3	0,738
	C4	0,764
7	C1	0,249
	C2	0,113
	C3	0,117
	C4	0,108
10	C1	0,135
	C2	0,086
	C3	0,087
	C4	0,088
14	C1	0,082
	C2	0
	C3	0
	C4	0,06
28	C1	0
	C2	0
	C3	0
	C4	0

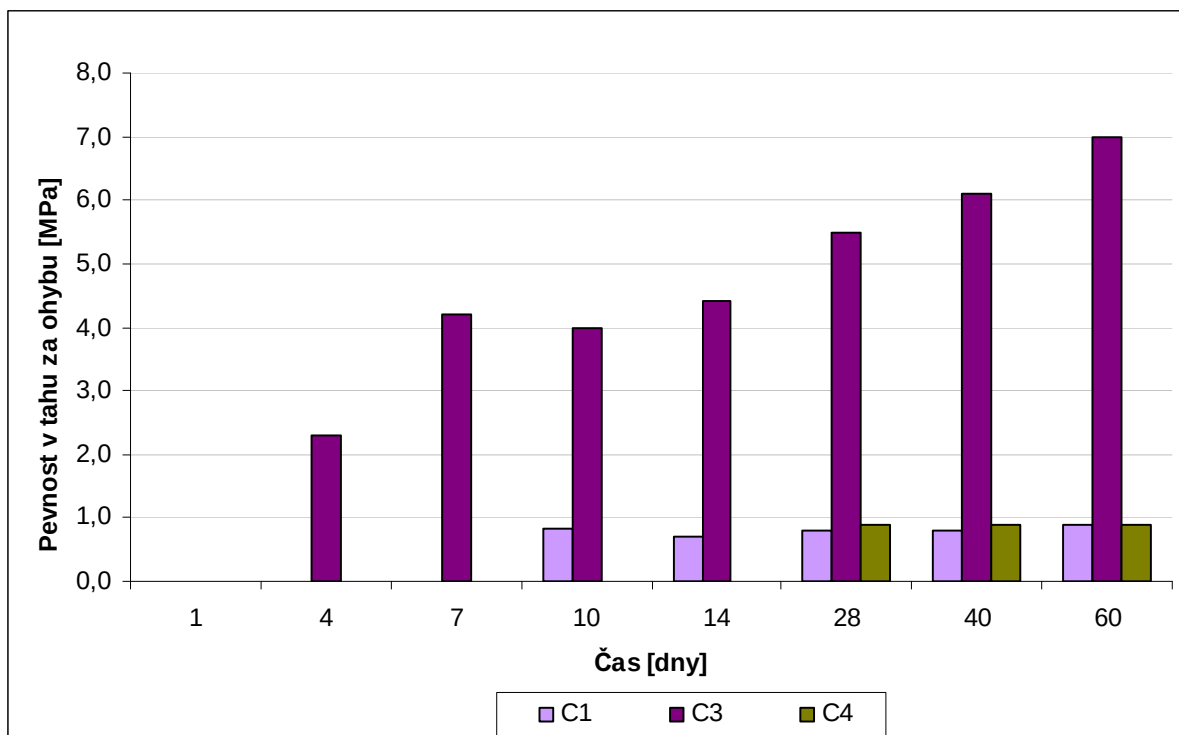
**Obr. 29**

Vývoj obsahu siričitanů ve vzorcích na bázi vápenného hydrátu

Tabulka 22

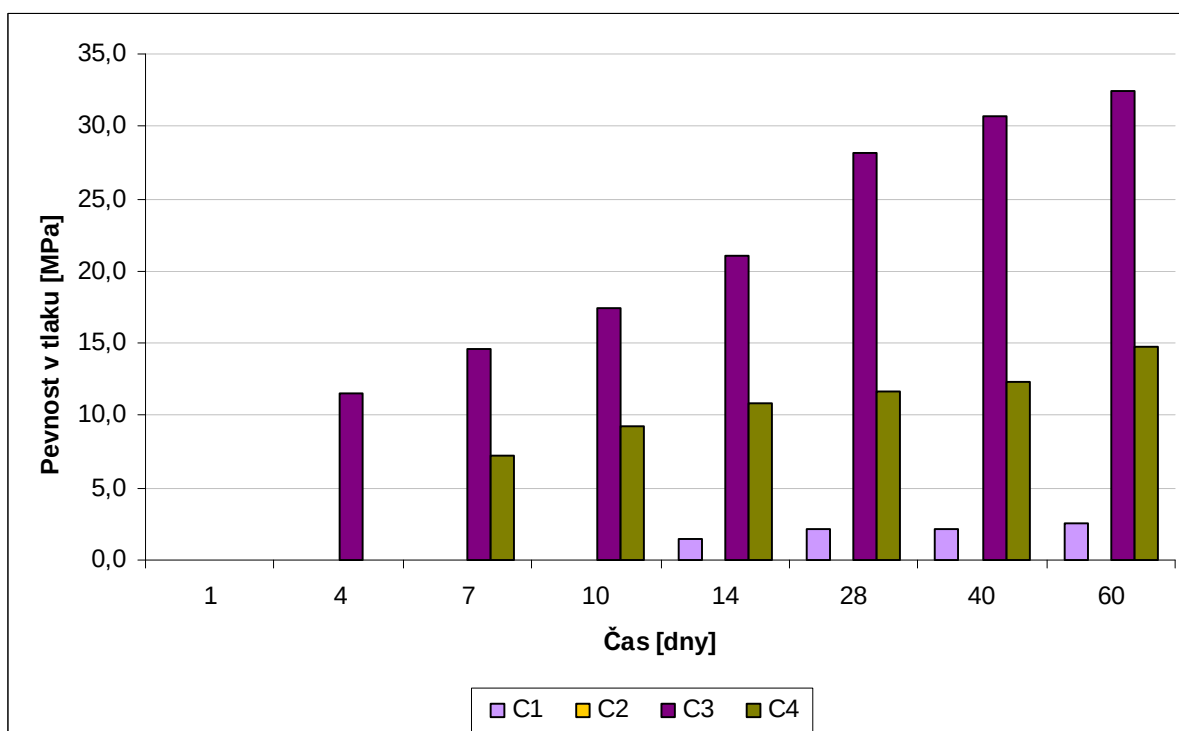
Výsledné pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku u kompozitů na bázi vápenného hydrátu v časové závislosti (x – pod hranicí měřitelnosti)

d	vzorek	σ_{Po} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	m[g]	ρ [kg·m ⁻³]	p.ú.
1	C1	x	x	67	1675	0,0
	C2	x	x	65	1625	0,0
	C3	x	x	64	1600	0,0
	C4	x	x	64	1600	0,0
4	C1	x	x	66	1650	0,0
	C2	x	x	66	1650	0,0
	C3	2,3	11,5	66	1650	0,7
	C4	x	x	64	1600	0,0
7	C1	x	x	66	1650	0,0
	C2	x	x	64	1600	0,0
	C3	4,2	14,6	66	1650	0,9
	C4	x	7,3	66	1650	0,4
10	C1	0,8	x	68	1700	0,0
	C2	x	x	65	1625	0,0
	C3	4,0	17,4	65	1625	1,1
	C4	x	9,2	64	1600	0,6
14	C1	0,7	1,5	66	1650	0,1
	C2	x	x	67	1675	0,0
	C3	4,4	21,1	62	1550	1,4
	C4	x	10,9	62	1550	0,7
28	C1	0,8	2,2	65	1625	0,1
	C2	x	x	65	1625	0,0
	C3	5,5	28,2	66	1650	1,7
	C4	0,9	11,6	66	1650	0,7
40	C1	0,8	2,2	65	1625	0,1
	C2	x	x	63	1575	0,0
	C3	6,1	30,7	66	1650	1,9
	C4	0,9	12,4	65	1625	0,8
60	C1	0,9	2,6	61	1525	0,2
	C2	x	x	62	1550	0,0
	C3	7,0	32,4	66	1650	2,0
	C4	0,9	14,8	63	1575	0,9



Obr. 30

Vývoj pevností v tahu za ohybu u vzorků na bázi vápenného hydrátu



Obr. 31

Vývoj pevností v tlaku u vzorků na bázi vápenného hydrátu

Vyhodnocení

Směsi na bázi vápenného hydrátu vykazovaly shodně nejvyšší obsahy siřičitanů oproti ostatním testovaným základním pojivům. Tento fakt byl způsoben absencí slínkových fází v systému. Z toho důvodu se siřičitany začaly měnit na sírany a účastnit se hydratačního procesu opožděně.

Dalším významným faktorem bylo pH, kdy docházelo u energosádrovců ke snížení pH systému, a tím pádem neprobíhala karbonatace portlanditu, ale probíhala zde pravděpodobně neutralizační reakce, která nevedla ke vzniku hydratačních produktů, které jsou nositeli pevnosti.

U ložových popílků díky jejich pH docházelo ke vzniku ettringitu a přebytečný vápenný hydrát měl prostor ke karbonataci se vzdušným CO_2 . Maximálních pevností v tlaku (až 30 MPa) dosahovaly vzorky s obsahem ložového popele z elektrárny Tisová.

4.5 Možnosti eliminace obsahu siřičitanů chemickou cestou

V této části práce je zkoumán vliv přídavku NaNO_2 k portlandskému slínku, ve kterém je 3,5 % SO_3 reprezentováno ekvivalentním množstvím $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cílen experimentů bylo namodelovat, jak rychle se budou siřičitany oxidovat přídavkem dusitanu v tomto relativně čistém systému.

Bylo přidáváno 0–2 % hmot. NaNO_2 . Vzorky byly ponechány normálnímu zrání. Byl sledován vývoj pevností v tlaku a v tahu za ohybu a obsah siřičitanů časové závislosti.

Tabulka 23

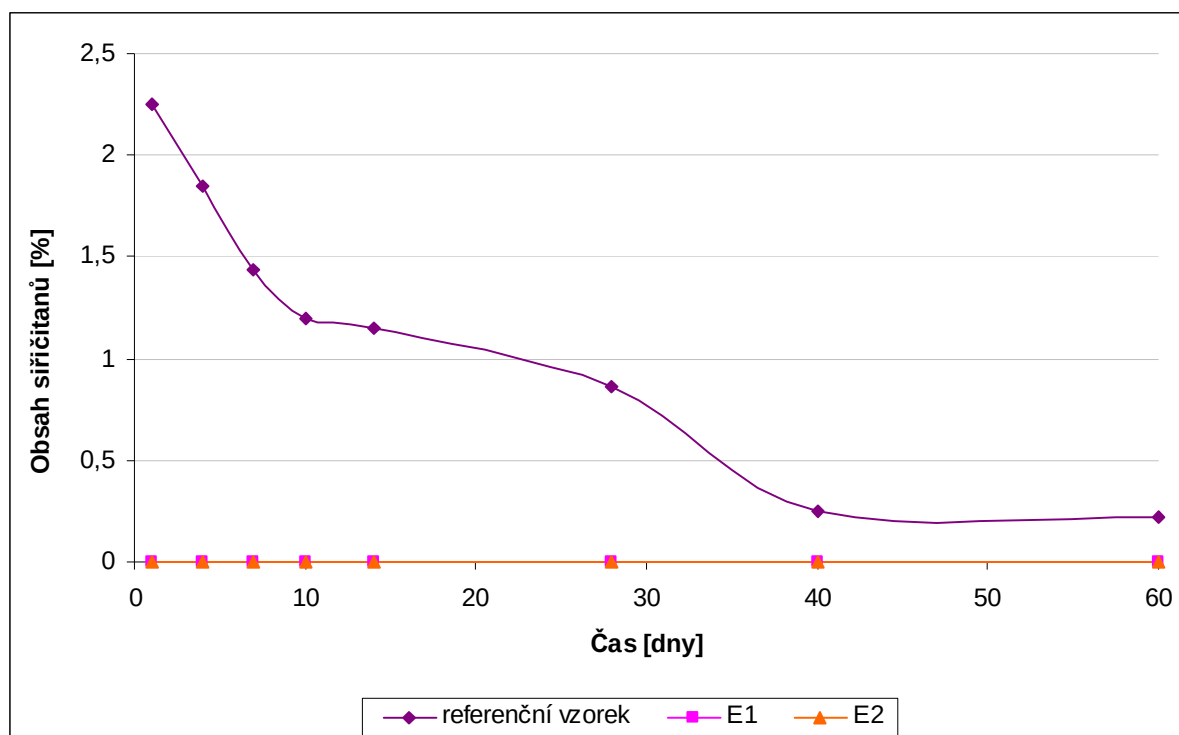
Složení směsí na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

suroviny	referenční vzorek	E1 [1%]	E2 [2%]
p-slínek	373	373	373
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27	27	27
písek	300	300	300
SUK	100	100	100
NaNO_2	–	4	8
voda	130	125	125
w/c	0,33	0,31	0,31

Tabulka 24

Úbytek siřičitanů ve směsích na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v časové závislosti

d	vzorek	obsah SO_3^{2-} [%]
1	referenční vzorek	2,25
	E1	0
	E2	0
4	referenční vzorek	1,85
7	referenční vzorek	1,44
10	referenční vzorek	1,20
14	referenční vzorek	1,15
28	referenční vzorek	0,86
40	referenční vzorek	0,25
60	referenční vzorek	0,22



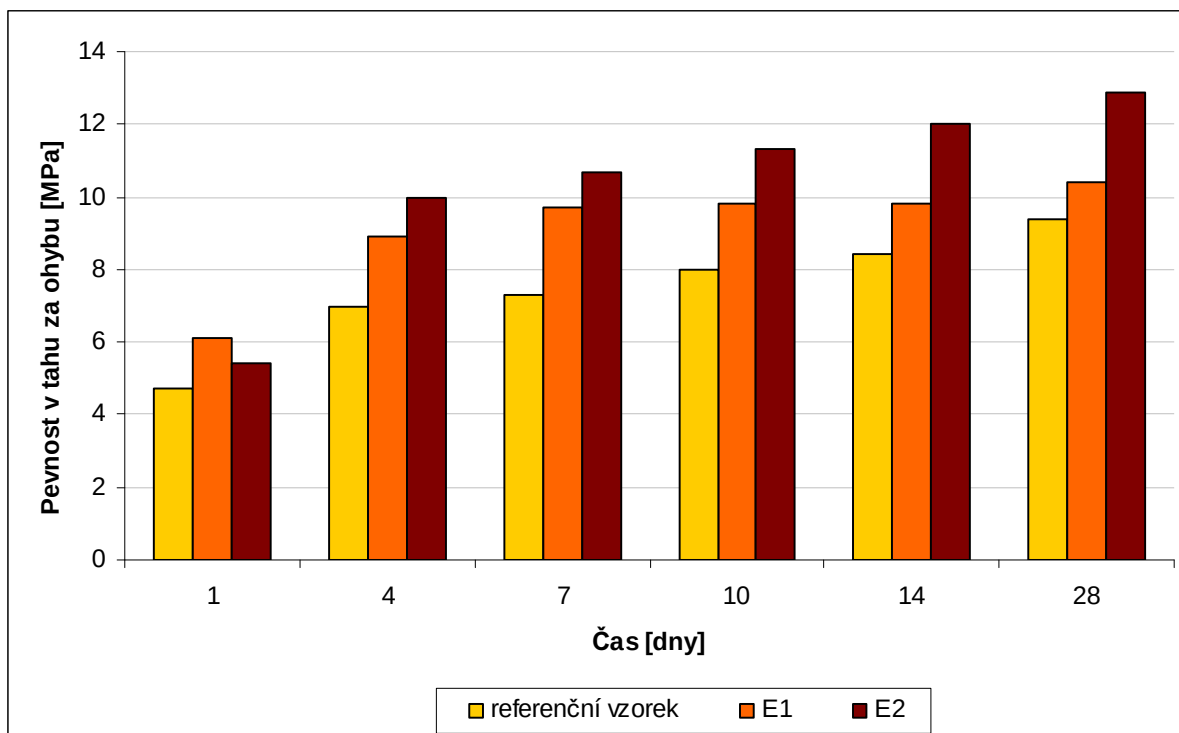
Obr. 32

Vývoj obsahu siřičitanů ve vzorcích na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabulka 25

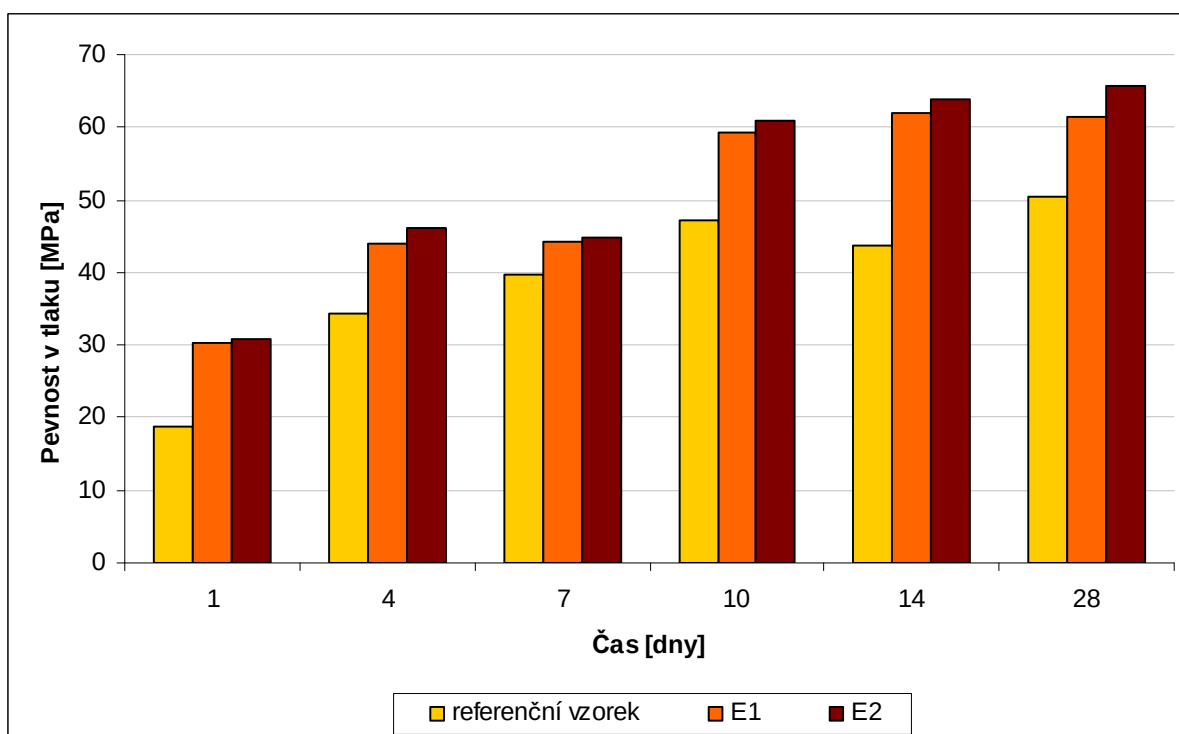
Výsledné pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku u kompozitů na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v časové závislosti.

d	vzorek	σ_{P0} [MPa]	σ_{Pd} [MPa]	m[g]	ρ [kg·m ⁻³]	p.ú.
1	referenční vzorek	4,7	18,9	82	2050	0,9
	E1	6,1	30,4	86	2150	1,4
	E2	5,4	30,9	82	2050	1,5
4	referenční vzorek	7,0	34,2	82	2050	1,7
	E1	8,9	44,0	86	2150	2,0
	E2	10,0	46,2	86	2150	2,1
7	referenční vzorek	7,3	39,6	81	2025	2,0
	E1	9,7	44,2	85	2125	2,1
	E2	10,7	44,9	85	2125	2,1
10	referenční vzorek	8,0	47,1	84	2100	2,2
	E1	9,8	59,4	86	2150	2,8
	E2	11,3	60,8	85	2125	2,9
14	referenční vzorek	8,4	43,7	82	2050	2,1
	E1	9,8	61,9	86	2150	2,9
	E2	12,0	63,7	86	2150	3,0
28	referenční vzorek	9,4	50,3	82	2050	2,5
	E1	10,4	61,3	85	2125	2,9
	E2	12,9	65,6	84	2100	3,1



Obr. 33

Vývoj pevností v tahu za ohybu u vzorků na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Obr. 34

Vývoj pevností v tlaku u vzorků na bázi portlandského slínku s $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Vyhodnocení

V této části je nasimulován model, kdy byl k p-slínku přidáván siřičitan vápenatý s cílem otestovat, jak se bude chovat takový systém a současně možnosti oxidace siřičitanů na sírany přídatkem NaNO_2 .

Experimenty prokázaly, že veškeré siřičitany jsou dusitanem ihned oxidovány na sírany, což vyplývá z výsledků v tabulce 24. Co se týká pevností, tak se lze domnívat, že siřičitany oxidované na sírany jsou plnohodnotným retardérem, což dokládají i hodnoty pevností. Pevnosti u ref. vzorků jsou mírně nižší, to je pravděpodobně následkem faktu, že část hydratačních produktů tvoří produkty, kde jsou místo síranových iontů ionty siřičitanové. Pevnosti jsou srovnatelné s pevnostmi pro cementy 52,5.

5. ZÁVĚR

Práce studuje problematiku siřičitanů obsažených ve vybraných druhotných surovinách a různých pojivových systémech. Zejména se práce zabývá jejich oxidací na sírany, možnostmi začlenění siřičitanů do struktur hydratačních produktů a jejich vlivem na mechanické vlastnosti připravených kompozitů. Experimentálně bylo zjištěno, že druhotné suroviny, jež obsahují siřičitany, mohou být vhodnou přísadou do některých pojivových systémů.

Při testech v systémech s portlandským cementem bylo dosaženo pevností v tlaku přes 30 MPa u vzorků s obsahem ložového popele z elektrárny Tisová. Ze vzorků s obsahem energosádrovců vykazovaly pevnosti okolo 25 MPa po 60 dnech zrání vzorky, kde byl obsažen energosádrovec z Opatovic. Obsah siřičitanů ve všech případech byl téměř nulový po 14 dnech zrání.

Testy na systémech s pojivem na bázi hlinitanového cementu prokázaly skutečnost, že při tomto složení se na rychlém úbytku siřičitanů podílí také vznik fáze $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, který společně se samovolnou oxidací je důsledkem skutečnosti, že po desátém dni již nejsou siřičitany obsaženy. Pevnostní charakteristiky ukazují jako nejvhodnější přísadu energosádrovec z Opatovic, kdy bylo dosaženo pevností přes 45 MPa, u energosádrovce z Mělníka bylo z důvodu nízkého přídatku Al-cementu (4x menší v důsledku obsahu siřičitanů), avšak lze se domnívat, že v případě vyšších přídatků cementu by pevnostní charakteristiky dosáhly hodnoty zjištěných u vzorků s energosádrovcem z Opatovic.

U ložových popílků vynikal ložový popel z Tisové, a to zejména díky mnohem nižšímu obsahu Fe_2O_3 oproti polelu z Ledvic. Zde měly nízké pevnosti na svědomí železité hydratační produkty.

Vápeno-hydrátový systém se ukázal jako nejméně vhodný pro testované kompozice. Bylo zde dosaženo velice neuspokojivých výsledků u obou energosádrovců, a to především z důvodu jejich pH, které je poměrně nízké. Z toho důvodu vápenný hydrát je částečně neutralizován a karbonatice vzdušným CO_2 je potlačena. V důsledku toho jsou pevnosti na těchto vzorcích neměnitelné. Naopak s ložovými popílkami je prvními pevnostmi dosahováno již po 4 dnech zrání. U popílku z Tisové po 28 dnech přes 25 MPa, avšak u ledvického popílku dosahují hodnoty pevností v tlaku cca 7,0 MPa a nastupují až po 7 dnech zrání.

Poslední experimenty byly věnovány možnostem řízené přeměny siřičitanů na sírany. K p-slínku byl přidáván siřičitan vápenatý a bylo sledováno, jak se bude chovat takový systém. Současně byl přidáván NaNO_2 s cílem rychle převést přidávaný siřičitan vápenatý na síran. Experimenty prokázaly, že veškeré siřičitany jsou dusitanem ihned oxidovány na sírany. K otázce vývoje pevností v tomto systému lze říci, že siřičitany oxidované na sírany jsou plnohodnotným retardérem, což dokládají i hodnoty naměřených pevností v tlaku i tahu za ohybu. Výsledné pevnosti u ref. vzorků jsou sice mírně nižší, to je však pravděpodobně následkem skutečnosti, že část hydratačních produktů tvoří produkty, kde jsou místo síranových iontů ionty siřičitanové a ty nedosahují takových pevností. Lze však konstatovat, že dosažené pevnosti jsou srovnatelné s pevnostmi pro cementy 52,5.

Problematika druhotných surovin a jejich efektivní využívání bude ještě po řadu let velice aktuální otázkou, a proto každá nová poznání v této velmi obsáhlé oblasti jsou přínosem.

6. POUŽITÁ LITERATURA

¹ Lederová J.; Svoboda M.; Sedláková M.; Suchardová M.; Leder P.; Kněžek J.; O základních aspektech ekologického a ekonomického využívání průmyslových odpadních materiálů (POM). *Sborník přednášek X. Konference „Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky“*. VÚSTA, Brno 2006, ISBN 80-239-7146-8, p. 8–9.

² Lederová J., Suchardová M., Leber P., Svoboda M.: Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot, *Časopis Stavebnictví* 04/2008 EXPO DATA spol.s.r.o. http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753, aktualizováno 11.4.2008.

³ <http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/energoadrovec.html>

⁴ Branštetr J.: Tuhé produkty spalování uhlí. *Technický týdeník*, 1994, roč. 42, č. 22, s 11–12.

⁵ www.energ.cz

⁶ www.simopt.cz/energyweb

⁷ Růžicková Z., SRB J., Mazerová M.: Popílký – jejich úprava a využití. Knižnice Technika rudného hornictví a úpravnictví, svazek 27, Ústav pro výzkum rud. Oborové středisko technickoekonomických informací, Praha 1983.

⁸ Rovnaníková P., Rovnaník P.: Stavební chemie, přednášky, CERM Brno 1994, ISBN 8085867397, p. 32.

⁹ Mikulíková R.: Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování, Diplomová práce, p.11, FCH VUT Brno 2002.

¹⁰ Šimková J.: Příprava lehkých kompozitů na bázi alkalicky aktivovaných popílků z vysokoteplotního spalování uhlí, Bakalářská práce, p.7, FCH VUT Brno 2007.

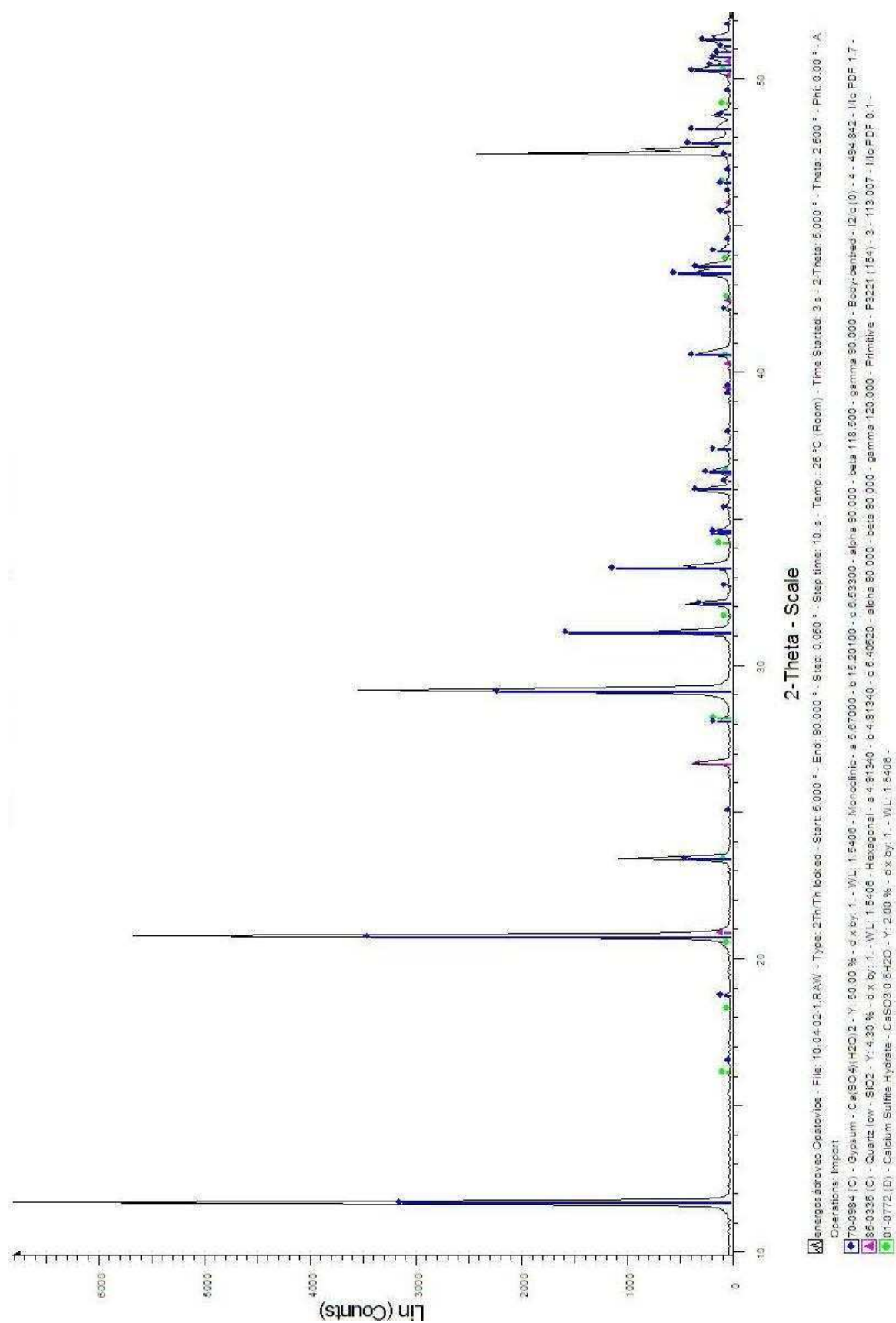
¹¹ Evidenční listy produktů Dalkia a.s, Divize Teplárna Olomouc 2008.

¹² Havlica J., Brandštetr J., Odler I.: Possibilities of Utilizing Solid Residue from Pressurized Fluidized Bed Coal Combustion (PFCCB) for the Production of Blended Cements. *Cement and Concrete Research*, vyd. 28, č. 2, p. 299–307, 1998.

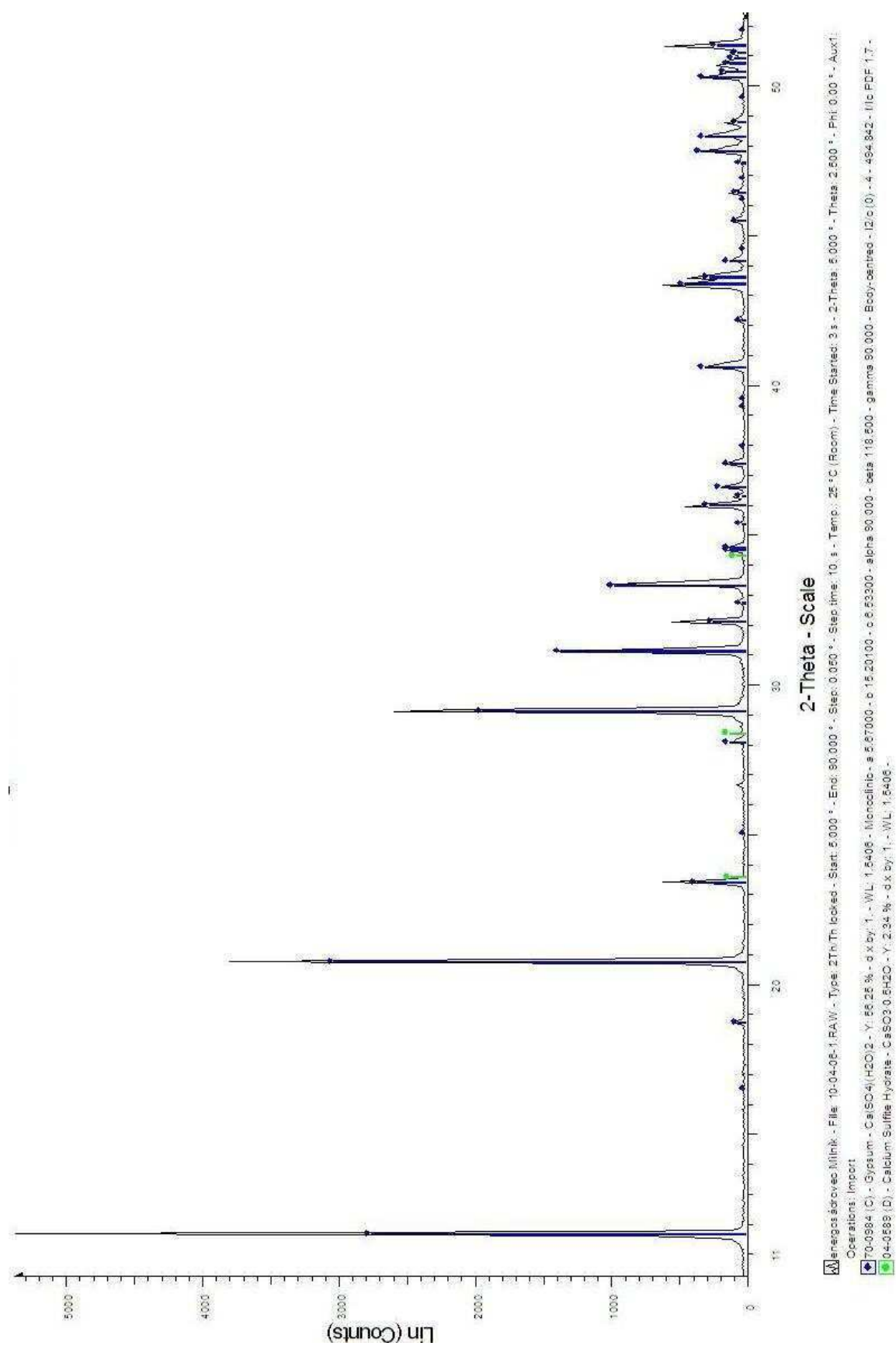
¹³ Hlaváč J.: Základy technologie silikátů, druhé opravené vydání, vydalo SNTL Praha 1988, p.467–469; p. 474–475.

¹⁴ Nonat A., Mutin J. C.: *Hydration and Setting of Cement*. in *International RILEM Workshop on Hydration and Setting*. 1991. Dijon: E & FN SPON.

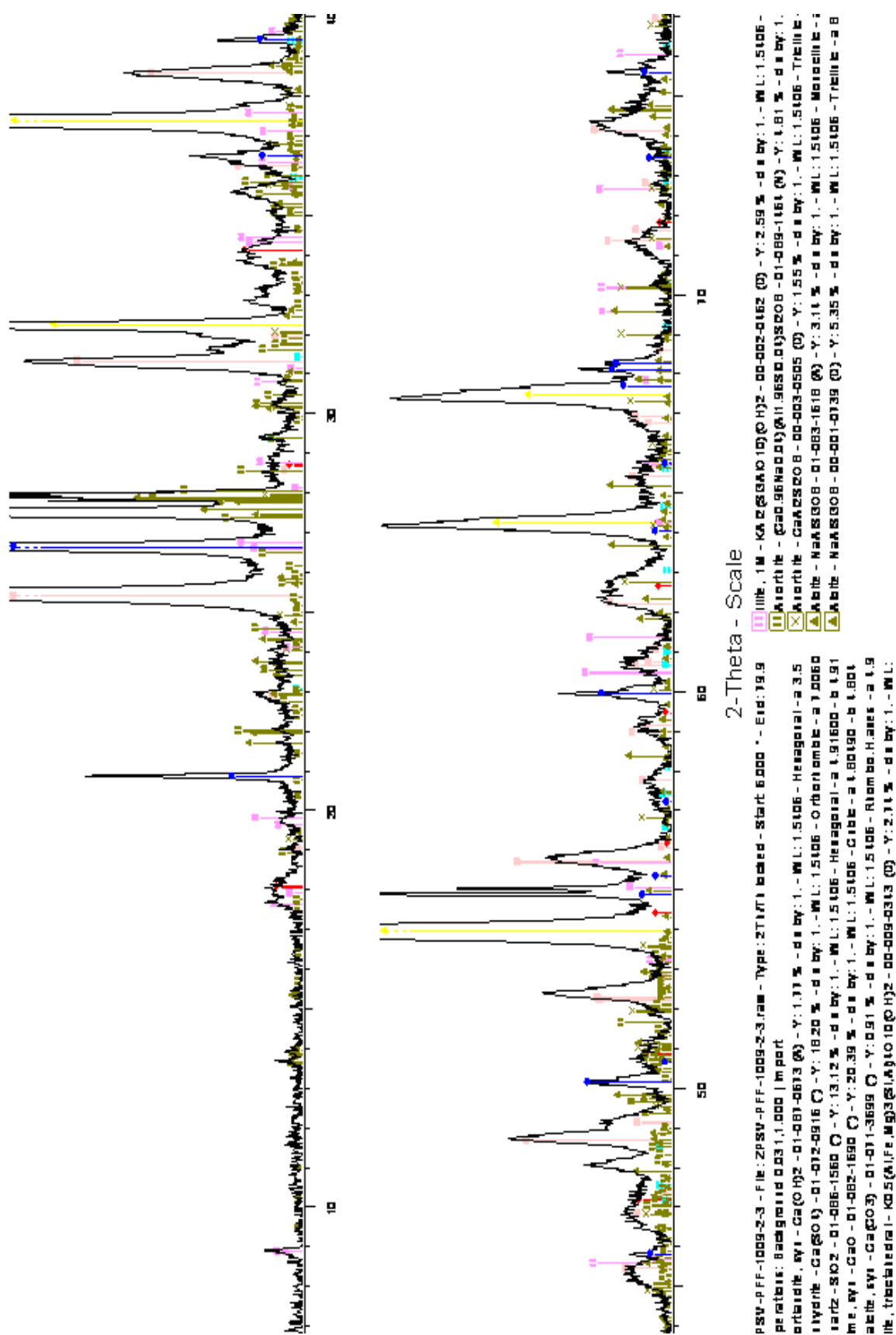
-
- ¹⁵ Šauman Z.: Maltoviny I., VUT v Brně, Fakulta stavební, Nakladatelství Brno 1993, ISBN 80-214-0509-0, p. 152–158
- ¹⁶ http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- ¹⁷ Škvára Fr.: Technologie anorganických pojiv I., část 2, VŠCHT v Praze, Praha 1995, ISBN 80-7080-224-3, p.48–52.
- ¹⁸ Svoboda L a kolektiv.: Stavební hmoty, vydalo Jaga group s.r.o., Bratislava 2004, ISBN 80-8076-007-1, p.116.
- ¹⁹ Fogl Fr. a kolektiv: Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie I, odměrná analýza, VŠCHT v Praze, Praha 2000, p. 20–22, ISBN 80-7080-393-2.
- ²⁰ ČSN 72 2117: 1970. *Stanovení pevnosti cementu*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci měření, 1970, p. 1–7.
- ²¹ Nosková M.: *Aktivace silikátů pro zachytávání emisí oxidu uhličitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D. p.29.
- ²² Klouda P.: Moderní analytické metody, druhé upravené doplněné vydání, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2, p. 84–89, 128.
- ²³ Jarůšek J.: Metody zkoumání polymerů, 1. vyd. Pardubice: VŠCHT 1984, p. 105, ISBN 80-85113-01-5.



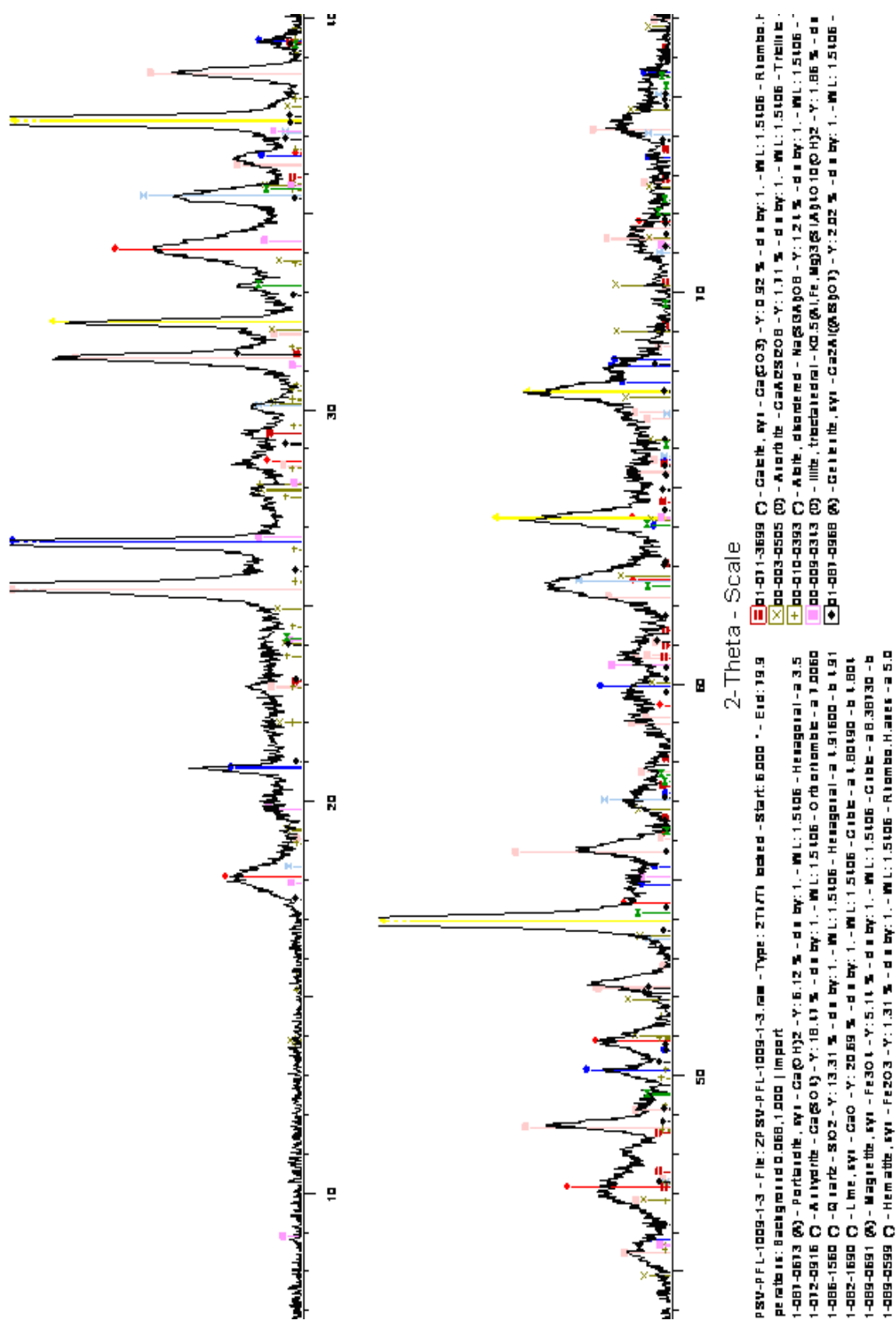
Difraktogram energosádrovce Opatovice



Difraktogram energosádrovce Mělník



Difraktogram fluidního ložového popele Tisová



Difraktogram fluidního ložového popela Ledvice