

**Sborník recenzovaných přednášek
II. mezinárodní konference**



Asociace pro využití
energetických produktů



Vysoké učení technické v Brně,
Fakulta stavební

ISBN 978-80-214-5192-6

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

VĚDECKÝ VÝBOR KONFERENCE:

Ing. Petr Baranek
prof. Ing. Petr Buryan, DrSc.
doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.
Ing. Pavel Donát
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Ing. Pavlína Kulhánková
Ing. Tomáš Lobpreis
Ing. Pavel Sokol
doc. Ing. Nikol Žižková, Ph.D.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

OBSAH

PŘEDMLUVA	9
EMISE OXIDU UHLIČITÉHO A MNOŽSTVÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ PŘI EXPLOATACI OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ ELEKTRICKÉ ENERGIE Petr Buryan, Pavel Donát, Šimon Buryan	11
SLOŽENÍ DEPONOVANÝCH VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ NA SLOŽIŠTÍCH Šimon Buryan	23
ZKUŠENOSTI S OVĚŘOVÁNÍM VÝROBY UMĚLÉHO KAMENIVA ZE SPÉKANÝCH POPÍLKŮ Vít Černý, Pavel Sokol	35
MOŽNOSTI VYUŽITÍ POPÍLKU PŘI SOLIDIFIKACI NEBEZPEČNÉHO ODPADŮ PRO PŘÍPRAVU GRANULÁTU A JEHO DALŠÍ VYUŽITÍ Božena Dohnálková, Jakub Hodul, Rostislav Drochytka	45
FLUIDNÍ POPÍLEK V TECHNOLOGII AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU Rostislav Drochytka, Ester Helanová, Ján Fleischhacker	55
FLUIDNÍ POPÍLEK JAKO DÍLČÍ NÁHRADA KARBONÁTOVÉ SLOŽKY SUROVINOVÉ BÁZE PRO VÝROBU PORTLANDSKÉHO CEMENTU Fridrichová Marcela, Kulísek Karel, DVOŘÁK Karel, Magrla Radek	65
MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ JAKO SUROVIN PRO HYDROTERMÁLNÍ REAKCE Lucie Galvánková	71
MOŽNOSTI MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ PRÁŠKŮ V APLIKACI NA MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ PROCESŮ POMOCÍ METODY DISKRÉTNÍCH PRVKŮ Jakub Hlosta, David Žurovec, Jiří Zegzulka	81
VYUŽITÍ POPÍLKŮ PŘI SOLIDIFIKACI NEUTRALIZAČNÍCH KALŮ Jakub Hodul, Božena Dohnálková, Rostislav Drochytka	91
POPÍLEK V BETONU DOPRAVNÍCH STAVEB REVIZE TKP 18 Jan Horský	103
REDUKCE SMRŠTĚNÍ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ PROSTŘEDNICTVÍM VYSOKOTEPLTNÍHO POPÍLKU Lukáš Kalina, Vlastimil Bílek Jr., Tomáš Opravil	115

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

POPÍLEK JAKO VHODNÁ SOUČÁST INJEKTÁŽNÍCH SMĚSÍ PRO SANACE SYPANÝCH HRÁZÍ Kociánová Magdaléna, Černý Vít, Drochytka Rostislav	121
ALTERNATIVNÍ KAMENIVA NA BÁZI FLUIDNÍCH FILTROVÝCH POPÍLKŮ Jiří Kratochvíl, Hana Kalousová, Tomáš Opravil	133
POPÍLKY Z ÚLOŽIŠŤ PŘEDMOSTÍ A PROSENICE – POTENCIÁLNÍ ZDROJ MATERIÁLU PRO STAVBU DÁLNICE D1 V ÚSEKU PŘEROV – LIPNÍK František Kresta	141
TESTOVÁNÍ PARAMETRŮ KONSTRUKČNÍ VRSTVY PRAŽCOVÉHO PODLOŽÍ Z POPÍLKOVÉHO STABILIZÁTU Martin Lidmila	153
MOŽNOSTI ODLIŠNÝCH SPÔSOBOV PRÍPRAVY ALKALICKY AKTIVOVANÝCH SPOJÍV Juraj Mosej, Martin Sisol, Miroslava Drabová, Ivan Brezáni	165
KOMPOZITY NA BÁZI FLUIDNÍCH FILTROVÝCH POPÍLKŮ Jakub Palovčík, Tomáš Opravil	173
MOŽNOSTI REGULACE VÝVINU HYDRATAČNÍHO TEPLA POMOCÍ PŘÍDAVKU ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ Martin Sedlmajer, Tomáš Fojtík, Jiří Zach	183
VLIV TECHNOLOGIE SNCR Z POHLEDU ZPRACOVATELE A DISTRIBUTORA POPÍLKU Roman Snop	189
VLIV POPÍLKU Z VYSOKOTEPLTNÍHO A FLUIDNÍHO SPALOVÁNÍ NA VLASTNOSTI PAST Z PORTLANDSKÉHO CEMENTU Šiler P., Bayer P., Sehnal T., Kolářová I., Opravil T., Šoukal F.	197
FLUIDNÍ SULFÁTOVÁPENATÝ POPÍLEK František Škvára, Roman Snop, Rostislav Šulc, Zuzana Zlámalová Cílová, Adéla Peterová, Lubomír Kopecký	201
ÚLETOVÉ POPÍLKY V MASIVNÍCH BETONOVÝCH KONSTRUKCÍCH – VÝVOJ TEPLA A MODELOVÁNÍ Vít Šmilauer, Wilson R. L. da Silva, Zdeněk Bittnar, Ondřej Zobal, Roman Snop	213

FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ VLASTNOSTI POPÍLKŮ ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ Rostislav Šulc, Petr Formáček, František Škvára, Adéla Peterová, Roman Snop, Pavel Svoboda	225
VYUŽITÍ POPÍLKU PŘI NÁVRHU PODLAHOVÝCH SYSTÉMŮ Eva Tůmová, Lenka Mészárosová, Rostislav Drochytka	237
TRENDY NA POLI POPÍLKŮ Z BIOMASY Eva Tůmová, Magdalena Kociánová, Vít Černý, Pavla Rovnaníková.....	245
MODELOVÁNÍ EFEKTU TEMPEROVÁNÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI POPBETONŮ Tomáš Váchal, Rostislav Šulc, František Škvára, Pavel Svoboda	253
MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ VE VÝROBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ Lucie Vodová, Pavel Kovář, Karel Lang, Lukáš Tvrdlík, Radomír Sokolář	261
CERTIFIKACE STAVEBNÍCH VÝROBKŮ Z VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ Renata Zárubová, Radoslav Záruba	271
VYUŽITÍ CENOSFÉR VE STAVEBNICTVÍ Nikol Žižková	279

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

PŘEDMLUVA

Vážení kolegové,

po dvou letech opět organizuje Asociace pro využití energetických produktů mezinárodní konferenci na téma popílků ze spalování uhlí.

Ta minulá a také první konference měla značný ohlas. Pro nás bylo velkým překvapením, že výsledky zkoušek využití popílků ve stavebnictví, kterých má nejen naše Asociace, ale i všichni producenti opravdu velké množství s pozitivními výsledky, mají tak malý informační dopad do stavební praxe.

Chybí nám větší informovanost profesí především na začátku procesu výstavby – „osvícený“ investor a znalý projektant. Tady budeme muset nasměrovat své úsilí, protože stavební firmy popílek znají a umí s ním pracovat. Pokud se to ale neobjeví v projektu, tak stavbaři popílků využijí jen minimálně.

Při zahájení činnosti naší Asociace jsme si jako jeden z hlavních cílů určili zaměřit se na největšího investora v ČR a tím je stát, resp. Ministerstvo dopravy a tedy Ředitelství silnic a dálnic.

I když jsme MD atakovali dopisy a měli jsme také několik jednání na ministerstvu, tak jsme naráželi na obrovskou fluktuaci na ŘSD i MD a pak bohužel i na neznalost profese. S tím se pak velmi těžce bojuje.

Na rozdíl od MD jsme za těch skoro sedm let činnosti ASVEP změnili pohled na popílků alespoň na MPO. Tam se daří řadě našich členů získávat nejen granty, ale jeden náš člen získal dokonce ocenění Ministerstva průmyslu a obchodu – Výrobek roku.

Přál bych všem producentům vedlejších energetických produktů, aby v pořadí druhá Mezinárodní konference Popílků ve stavebnictví 2015 posunula informovanost o našich produktech na takovou úroveň, abychom stavební materiály nemuseli odkládat na složiště a na druhé straně se těžily podobné materiály v lomech.

Lomy by se měly začít využívat až v době, kdy energie bude pouze z obnovitelných zdrojů, a vedlejší energetické produkty nebudou vznikat.

Ing. Pavel Sokol
prezident ASVEP

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

EMISE OXIDU UHLIČITÉHO A MNOŽSTVÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ PŘI EXPLOATACI OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ ELEKTRICKÉ ENERGIE

CARBON DIOXIDE EMISSIONS AND THE AMOUNT OF BY-PRODUCTS DURING EXPLOITATION OF RENEWABLE ENERGY SOURCES

Petr Buryan^{*}), Pavel Donát^{}), Šimon Buryan^{***})**

^{*}) Vysoká škola chemicko-technologická Praha,

^{**}) ČEZ Energetické produkty, s.r.o.,

^{***}) Vysoká škola ekonomická v Praze

Anotace:

V přednášce jsou shrnuta data týkající se výše emisí oxidu uhličitého a množství vedlejších energetických produktů z klasických elektrárenských bloků spalujících uhlí v časových intervalech kdy jsou regulovaně odpojovány od přenosových soustav a jsou provozovány v režimech teplé rezervy, protože k přenosové síti jsou přednostně připojeny obnovitelné zdroje.

Annotation:

The lecture summarizes data on the amount of carbon dioxide emissions and the amount of by-products from conventional coal-fired power plants during time intervals when they are disconnected from the transmission system. These units are operating in a hot reserve, because to transmission network plants using renewable resources have a preferred connection to the transmission system.

Klíčová slova: *vedlejší energetické produkty, emise skleníkových plynů, přednostní připojení k síti*

Keywords: *secondary energy products, greenhouse gas emissions, preferential network connection*

1. Úvod

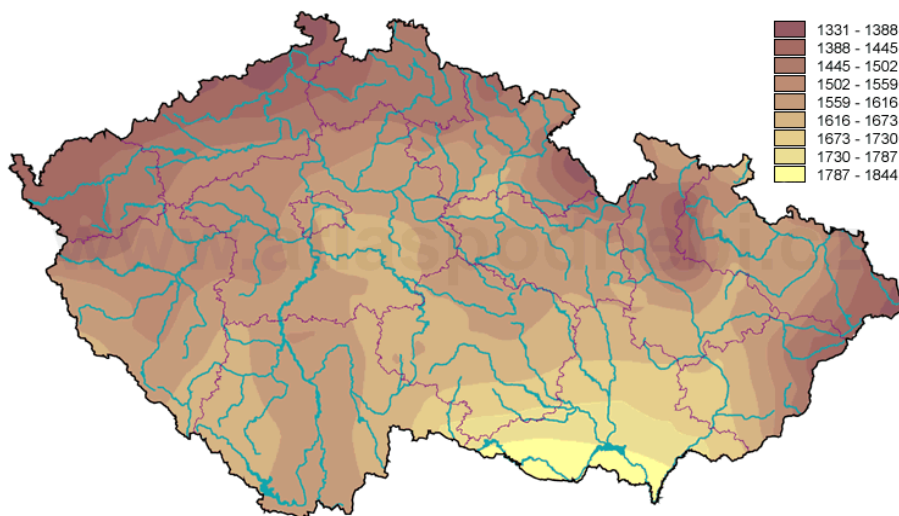
V důsledku neustálého úsilí Evropského unie (EU), které je motivováno ochranou klimatu a životního prostředí byla vypracována celá řada pravidel týkajících se podpor výroby elektrické energie z obnovitelných energetických zdrojů [1-3] s cílem omezit zvyšující se koncentrace skleníkových plynů v ovzduší.

Zajištění zvyšování podílu obnovitelných zdrojů v produkci primárních energetických zdrojů má napomoci i k racionálnějšímu využívání přírodních energetických zdrojů a k trvale udržitelnému rozvoji společnosti. Indikativní cíle ČR stanovené EU vypovídají o tom, že v roce 2020 podíl elektřiny z obnovitelných zdrojů na hrubé spotřebě elektřiny by měl pokrýt cca 13 % potřeby elektrické energie. Obnovitelné zdroje jsou v těchto dokumentech determinovány jako obnovitelné energetické zdroje nefosilního charakteru jako jsou energie slunečního záření, energie větru, atd.

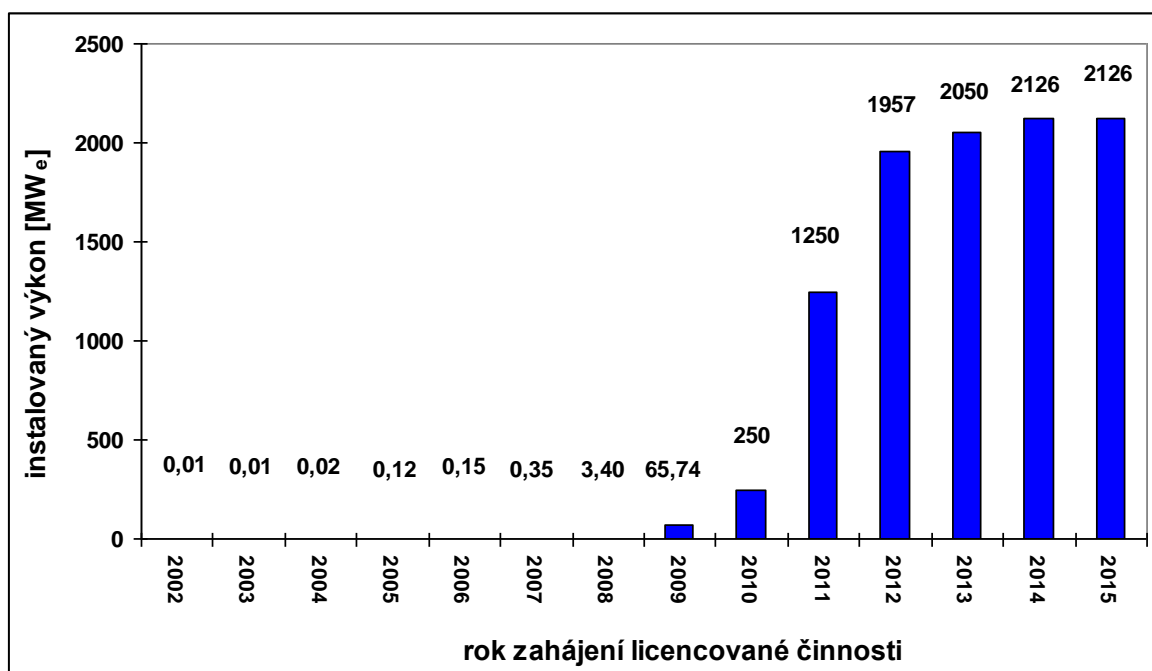
Přímá přeměna slunečního záření na elektrickou energii je realizovaná pomocí fotovoltaických článků. Ty využívají fotoelektrického jevu, kdy částice světla - fotony - dopadají na polovodičové solární články a „vyráží“ z nich svou energii elektrony. Jejich polovodičová struktura usměrňuje pohyb elektronů na dále využitelný stejnosměrný elektrický proud. S obdobnými základními stavebními prvky - tzn. solárními články - lze získat zdroje od velmi malých výkonů (kalkulátory) až po elektrárny o MW výkonech.

V současnosti jsou nejvíce v praxi instalovány solární články vyráběné z krystalického křemíku ve formě monokrystalu, které mají účinnost cca 14 - 17 %, resp. polykrystalu o účinnosti 12 až 15 %. Protože jejich výkon závisí na okamžitém slunečním záření, udává se jako tzv. špičkový, tedy při dopadajícím záření při definovaném spektru o intenzitě 1000 W/m^2 . Článek s účinností 17 % při ploše 1 m^2 má špičkový výkon 170 W. Průměrný počet hodin solárního svitu se u nás pohybuje v rozmezí cca 1350 – 1850 h/rok – viz. obr. 1, s tím, že největší počet hodin má jižní část Moravy.

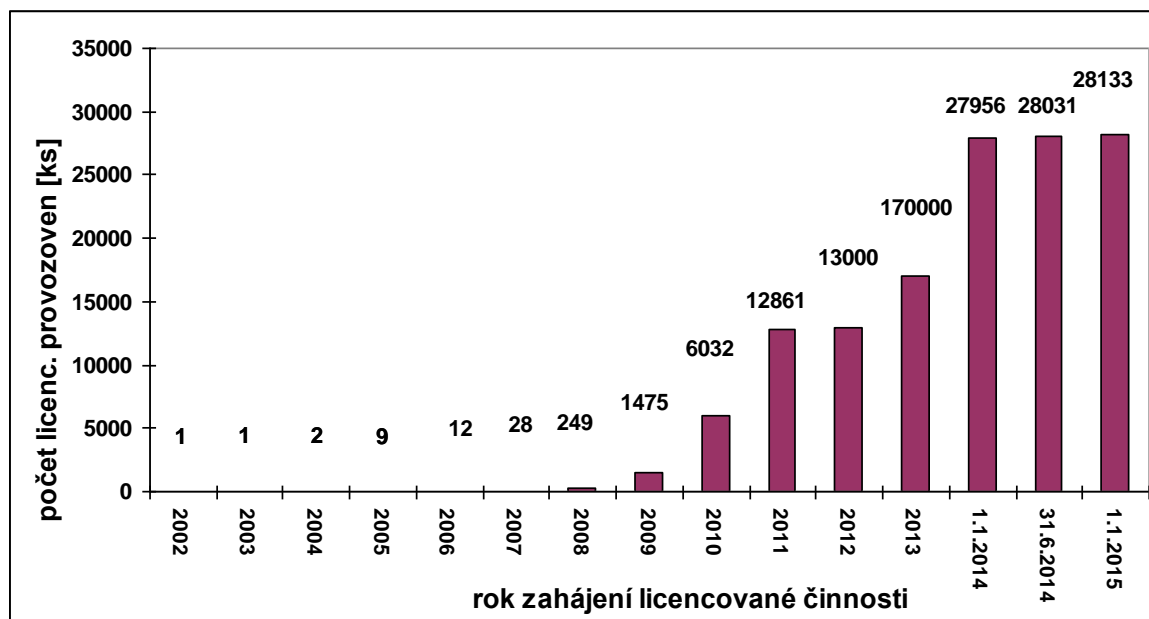
V ČR byly koncem roku 2014 připojeny k elektrické síti solární elektrárny o výkonu cca 2126 MW, což představuje výkon cca 200 wattu na jednoho obyvatele. Pro srovnání lze zde uvést data pro sousední státy. V Německu celkový instalovaný výkon v přepočtu na jednoho obyvatele je cca 303 wattu, Slovensko asi 85 wattu, Rakousko 21 wattu a v Polsku 0,1 wattu.



Obrázek 1.: Průměrný počet hodin slunečního svitu v ČR



Obrázek 2.: Instalovaný výkon fotovoltaických elektráren v ČR



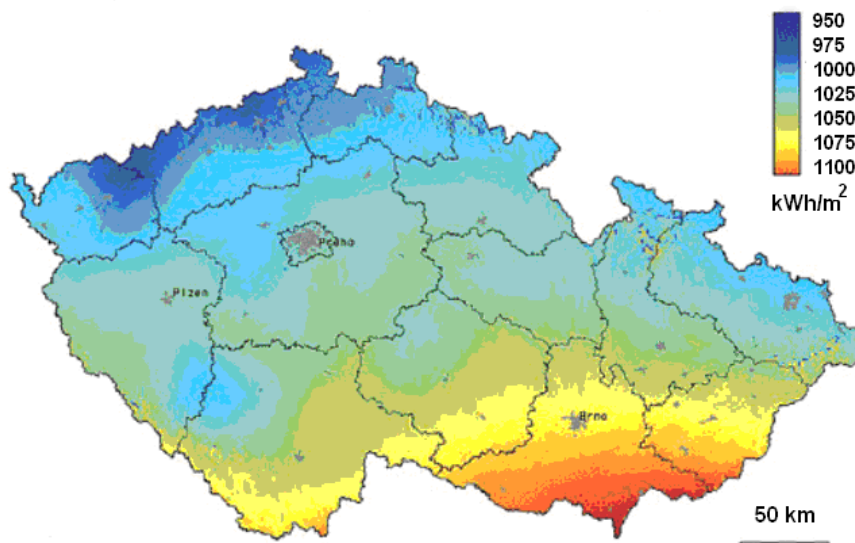
Obrázek 3.: Počet licencovaných fotovoltaických provozoven v ČR

Instalovaný výkon fotovoltaických elektráren u nás k 1. 1.2015, kterým Energetický regulační úřad vydal licenci, přesahuje 2125 MW - viz obr. 2 [4]. Vlastní hodnota instalovaného výkonu fotovoltaických elektráren připojených do přenosové soustavy a distribučních soustav byla však o něco nižší. Celkový počet aktivních licencovaných provozoven v ČR, využívajících sluneční záření k výrobě elektrické energie, je cca 28100 - viz. obr. 3. Počet fotovoltaických elektráren (FVE) s výkonem větším než 1 MW je nyní 525 - viz tabulka 1.

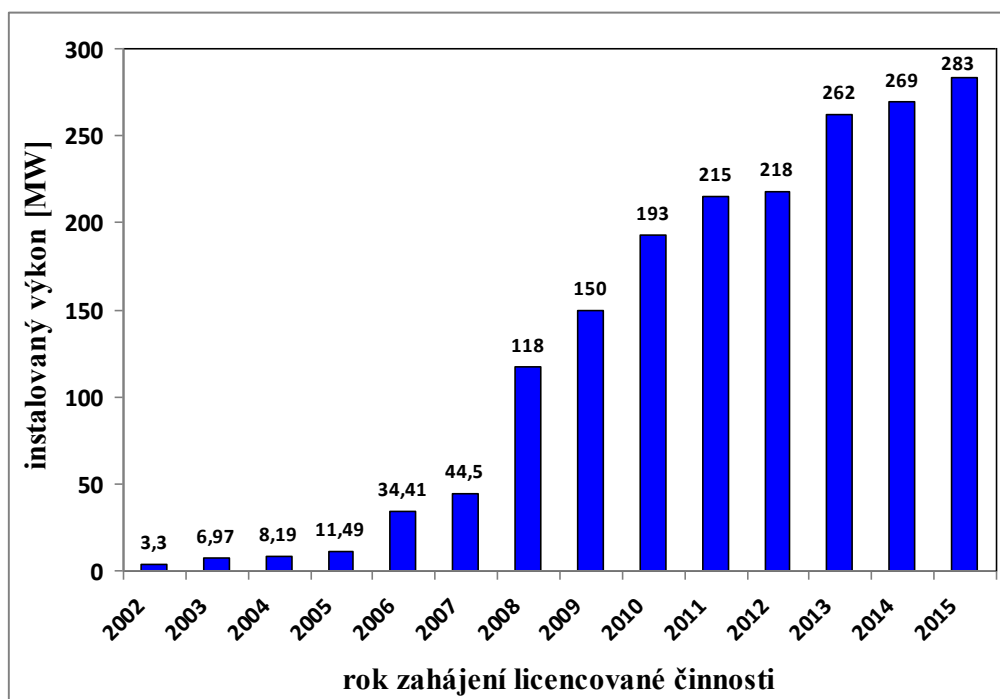
Tabulka 1.: Počet fotovoltaických elektráren s výkonem nad 1 MW [ks]

Rok	Počet FVE	Rok	Počet FVE
2007	0	2011	522
2008	16	2012	524
2009	132	2013	524
2010	504	2014	525

Množství sluneční energie dopadající na jeden m² povrchu ČR přímo využitelný pro fotovoltaické aplikace umožňující kalkulaci výroby elektrické energie se pohybuje dle modelu PVGIS kombinujícího satelitní a pozemní měření se pohybuje okolo 1000 kWh - obr. 4. [5]



Obrázek 4.: Roční suma fotovoltaické energie v ČR - kWh/m²

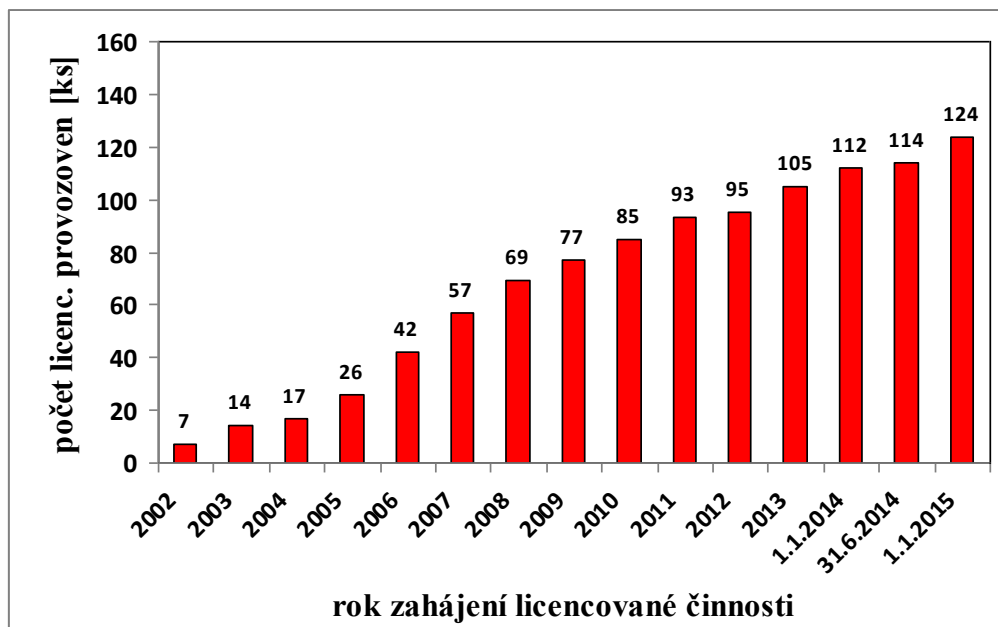


Obrázek 5.: Instalovaný výkon větrných elektráren v ČR

Instalovaný výkon větrných elektráren a počet licencovaných provozoven k 1.1.2015 je uveden na obrázcích 5 a 6.

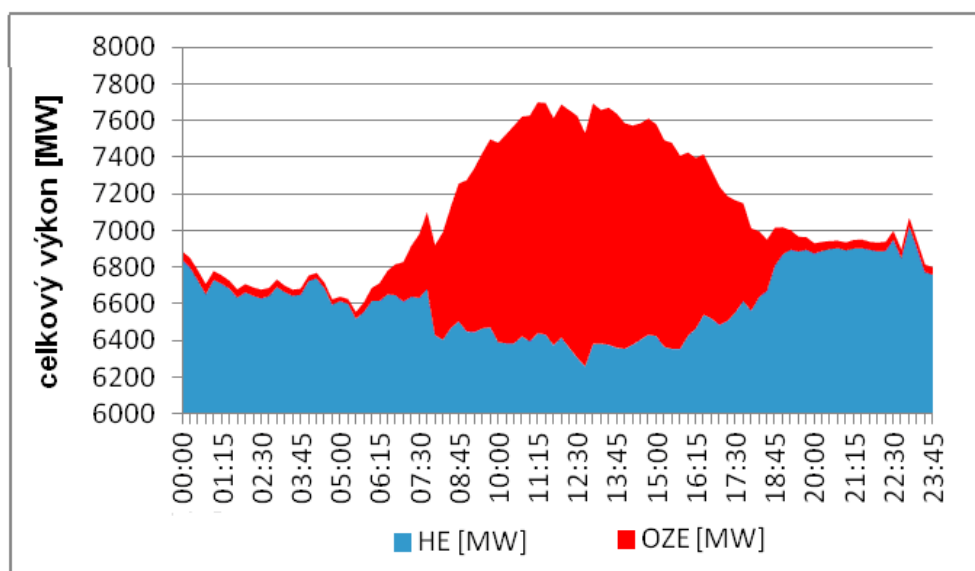
V tomto kontextu je vhodné porovnat uvedené údaje s typickou produkcí elektrické energie ČR. Příkladem může být diagram charakterizující výrobu 6. července 2014, kdy byly podmínky pro využití fotovoltaiky. kdy maximum produkce OZE (fotovoltaiky) bylo 1310 MW ve 12,45 hod a výkon hlavních

elektráren (HE) byl 6383 MW [6], perioda zapojení fotovoltaických zdrojů tento den přesáhla 10 hodin - viz obr. 7. Tento obrázek jasně prokazuje problémy

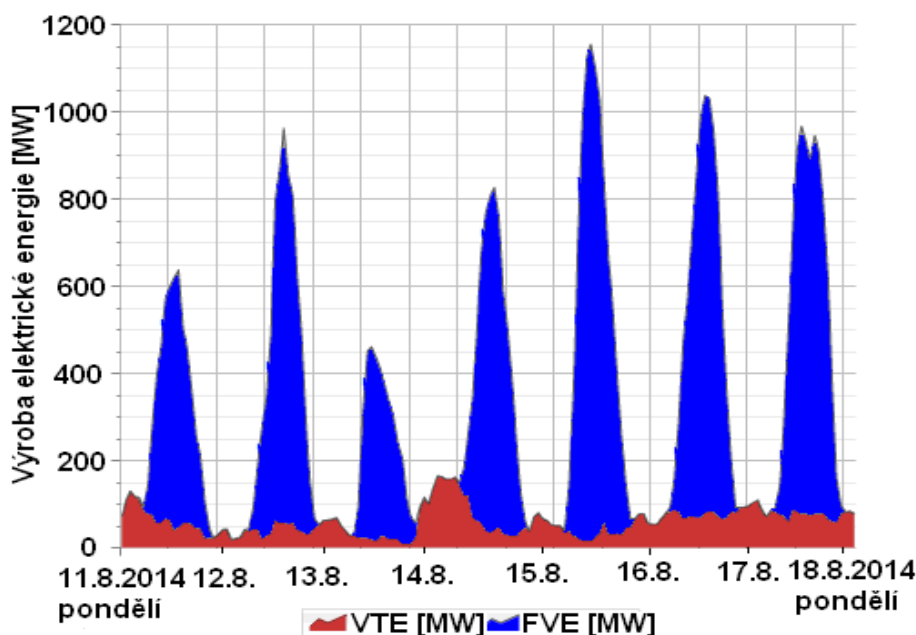


Obrázek 6.: Počet licencovaných provozoven větrných elektráren v ČR

spojené s teplou rezervou a bezpečným a spolehlivým provozem přenosové a elektrizační soustavy v ČR. Z tohoto obrázku je taktéž zřejmé, že i v době připojení obnovitelných zdrojů je nezbytné klasické zdroje regulovat a výkon obnovitelných zdrojů v poledních hodinách kolísá v rozmezí 100 MW.



Obrázek 7.: Průběh výroby elektrické energie v ČR



Obrázek 8.: Příklad týdenního průběhu výroby fotovoltaické a větrné elektrické energie

Z podstaty fotovoltaického jevu a vzniku větru je zřejmé, že připojovaný výkon elektráren využívajících obnovitelné zdroje je přímo závislý jak na počasí, tak na ročním období, přičemž ve výrobě těchto typů elektráren se uplatňují i mnohé další dynamické závislosti celého systému jako jsou - parametry komponent, orientace a sklon panelů, stínící efekty jednotlivých řad panelů a horizontu, ztráty a zisky odrazem, ztráty z rozdílných výkonových parametrů panelů, výška větrných stožárů, poryvy větrů, síla větru, atd.

Z titulu obnovitelných zdrojů, resp. související legislativy jsou elektrárny na bázi obnovitelných zdrojů připojovány k síti přednostně, přičemž klasické zdroje jsou současně odpojovány a převáděny do tzv. teplé rezervy, resp. jejich výkon je centrálním dispečinkem regulován. Jedním z hlavních presentovaných důvodů jejich přednostního připojování ekology je tvrzení, že tyto zdroje, na rozdíl od zdrojů spalujících fosilní paliva jako je uhlí, jsou „bezemisní“. Při jejich využívání nejsou do ovzduší vypouštěny dnes ze všech úhlů tak sledované skleníkové plyny, resp. při jejich provozu nevznikají vedlejší energetické produkty, které je nezbytné při následné exploataci přísně hodnotit podle regulace REACH [7]. Jejich deponování je taktéž ekonomicky nákladné.

Jak dokumentuje následující text, toto tvrzení v kontextu s jejich běžným provozem ale neodpovídá reálné provozní praxi.

Využití obnovitelných zdrojů úzce souvisí s každodenním vyhodnocováním předpovědi počasí pro příští den tak, aby distribuční společnosti mohly jeden den předem bez ohrožení elektrizační soustavy zvládnout výši výkonů včetně neregulovaných zdrojů s kolísavou výrobou. Pokud předpovědi výkonu např. fotovoltaických elektráren jsou chybné, potom v elektrizační soustavě výkon chybí a ze strany provozovatele přenosové soustavy nastávají problémy srovnatelné

s výpadky několika 200 MW bloků. Nejhorším příkladem může být 3. březen 2011, kdy předpovědi meteorologické služby absolutně selhaly a v soustavě mezi 12 a 15 hodinou nedostatek vyráběného výkonu dosahoval cca 700 MW [8].

Česká elektroenergetická přenosová soustava se v současnosti opakovaně a dlouhodobě potýká s přetoky elektřiny způsobené mimo jiné výrobou ve větrných parcích sousedního Německa [9,10]. Dispečeri ČEPS musí přijímat opakovaně opatření, jejichž náklady činí řádově desítky milionů korun. Jejich příčinou je právě podpora alternativních zdrojů výroby elektrické energie, odstavování jaderných elektráren, velmi malá výstavba přenosových sítí propojujících větrné parky s odběrateli a jednotná německo-rakouská zóna.

Produkce německých větrných parků přesahovala počátkem roku 2015 30 000 MW, s tím, že významná část vyrobené elektrické energie byla přenášena přes okolní státy. Přes ČR bylo přenášeno na jih cca 3400 MW, což je více než trojnásobek výkonu naší největší Jaderné elektrárny Temelín. Náklady za redispečink zde přesahují 50 milionů korun [10].

2. Teplá rezerva

2.1. Roštový kotel bez společného parního kolektoru

Jedním z opatření centrální regulace služeb souvisejících s dodávkou elektrické energie z alternativních zdrojů je odpojení elektrárenských bloků spalujících hnědé uhlí a jejich převedení do tzv. teplé rezervy. V tomto časovém období dosahujícího např. šesti hodin 200 MW_e blok s roštovým topeništěm spálí průměrně 45 % hm. hnědého uhlí o parametrech uvedených v tabulce 2 oproti průměrnému výkonu. Průměrně v tomto období takový kotel spálí hodinově 73 tun hnědého uhlí (obsah vody 21,34 % hm, obsah popele 13,7 % hm), za šest hodin 438 tun.

Tabulka 2.: Charakteristika hnědého uhlí - % hm.

Prvek	C ^p	H ^p	N ^p	S ^{p,*}	A ^p
Obsah	50,5	5,1	0,9	0,8	13,7

*..spalitelná

Výpočtem z hmotnostní bilance uhlíku pro spalovací reakce uhlí ve vzduchu za pomoci dat tab. 2 zjistíme, že za toto sledované časové období hmotnost CO₂ vypuštěného do ovzduší 200 MW_e blokem činí cca 409 tun, množství vedlejších energetických produktů činí 49,5 t. Při 50 % využití nyní instalovaného výkonu všech elektráren na bázi alternativních zdrojů to bude cca 2174 tun CO₂ a 263 t vedlejších energetických produktů.

Během provozu kotle v systému teplé rezervy s ohledem na charakter provozu se odpojuje odsíření spalin, tzn., že veškerá spalitelná síra z uhlí prakticky přechází do emisí oxidů síry. Výpočtem z výše uvedených dat tak zjistíme, že v období 6 hodinové teplé rezervy emise oxidu siřičitého u tohoto kotle

představují 7,01 t, u 50 % instalovaného výkonu elektráren na bázi obnovitelných zdrojů to bude cca 148,8 t SO₂.

K těmto základním emisním ukazatelům je potřebné pro celkovou charakterizaci 200 MW_e bloku přičíst dále emise CO, TZL (tuhých znečišťujících látek) a NO_x (oxidů dusíku).

2.2. Roštový kotel se společným parním kolektorem

V případech, kdy více kotlů má společný parní sběrač a jeden z nich je převeden do teplé rezervy, je tento kotel plně uzavřen a ostatní kotle (kotel) jsou přepojeny do režimu, který umožňuje prostřednictvím části produkované páry utlumenou jednotku vyhřívat. Spotřeba uhlí se v tomto případě pohybuje asi na 20 % maximálního výkonu 200 MW_e kotle. Tzn., že emise všech polutantů proti předcházejícímu případu budou 2,25 x nižší. U CO₂ pro 200 MW_e blok to přesto představuje pro šestihodinový provoz v režimu „teplá rezerva“ cca 181,8 t, u vedlejších energetických produktů 22 t. Při 50 % využití nyní instalovaného výkonu všech elektráren na bázi alternativních zdrojů to bude cca 966,3 tun CO₂ a 113,0 t vedlejších energetických produktů.

2.3. Snížení výkonu roštového kotle

Další možností, pomocí které se řeší odpojení klasických uhelných energetických bloků prostřednictvím centrálního dispečinku při vstupu obnovitelných zdrojů do soustavy, je snížení výkonů různých kotlů. Snížili-li se např. výkon 200 MW_e bloku na 150 MW_e, klesne účinnost využití uhlí ve spalovacím procesu o 3 %, celkově při průměrné hodinové spotřebě 180 t uhlí 200 MW_e bloku to odpovídá 5,4 tunám uhlí. Při 6 hodinách takto omezeného provozu vznikne 34,8 tun CO₂ a 4,4 t vedlejších energetických produktů. V obecném pohledu takto omezených výkonů kotlů o 1063 MW_e emise CO₂ představují 616,5 t a vedlejší energetické produkty 78,7 t.

2.4. Najetí roštového kotle

Uvedení odstaveného kotle z teplé rezervy do stavu, kdy bude schopen být zapojen do přenosových a distribučních soustav trvá průměrně cca 2 hodiny. Vyhřátí na odpovídající parametry je v této době v řadě případů prováděno pomocí hořáků spalujících motorovou naftu za současného dávkování uhlí. Takový 200 MW kotel má obvykle zabudovány 4 hořáky, z nichž každý průměrně hodinově spaluje cca 350 kg motorové nafty o průměrných parametrech uvedených v tabulce 3, tzn., že během dvou hodin se celkem spálí cca 2800 kg motorové nafty. Současně se v této době do kotle dávkuje hnědého uhlí. Spalovaná hmotnost se pohybuje okolo 3-4 kg/sec, celkem za dvě hodiny tedy cca 22 tun.

Tabulka 2.: Charakteristika motorové nafty - % hm.

Prvek	C ^p	H ^p
Obsah	86,5	13,5

Výpočtem z hmotnostní bilance uhlíku (tab. 2 a 3) zjistíme, že během startu 200 MW_e bloku hmotnost CO₂ vypuštěného do ovzduší představuje cca 59 tun. V případě 1 000 MW_e to činí 295 tun, při 50 % instalovaného výkonu fotovoltaických elektráren to bude cca 313,6 tun CO₂ a 15,0 t vedlejších energetických produktů.

Množství oxidů dusíku vzniklé při dvouhodinovém spalování motorové nafty v 200 MW_e bloku lze prostřednictvím emisních faktorů uvedených v [11] odhadnout na 14 kg, oxidu uhelnatého na 2 kg, emise TOC (organických uhlovodíků) na 1 kg, TZL na 4 kg. Při přepočtu na výkon 1000 MW tyto emise pak budou 5 x vyšší.

2.5. Najetí fluidního kotle

Dalším příkladem může být snížení výkonu fluidního kotle o výkonu cca 50 MW_e a 150 MW_t zapojeného do městského teplotního režimu. Opětovné uvedení tohoto energetického zdroje do plného výkonu po regulovaném snížení produkce elektrické energie na 50 % výkon spotřebuje průměrně 12,3 t hnědého uhlí o parametrech uvedených v tabulce 1 a 5,6 t motorové nafty. Spálením uvedené hmotnosti motorové nafty vznikne 15,3 tun oxidu uhličitého a z uhlí 11,5 tun oxidu uhličitého, 0,2 tuny oxidu siřičitého a 1,7 t vedlejších energetických produktů. Množství oxidů dusíku vzniklé při spalování motorové nafty v tomto případě lze prostřednictvím emisních faktorů uvedených v [11] odhadnout na 28 kg, oxidu uhelnatého na 4 kg, emise TOC na 1,9 kg, TZL na 7,4 kg.

2.6. Mezinárodní závazky a přetoky přenosové soustavy

Česká elektroenergetická soustava v současné době zabezpečuje mj. i předem kontrahované mezinárodní smluvní dodávky elektrické energie a řeší v nebývalém rozsahu dlouhodobě neplánované přetoky větrné energie ze severní části Německa v návaznosti na změnu počasí. Příkladem zde může být předem dlouhodobě kontrahována dodávka 1200 MW a neplánovaný přetok 800 MW s tím, že i původně plánovaná dodávka uhelných elektráren musela být vykryta větrnou energií.

Uvedení odstavených kotlů z teplé rezervy do stavu, kdy měly být zapojeny do přenosových a distribučních soustav (dle předem podepsaných kontraktů zahrnujících i penále) prováděných pomocí hořáků spalujících motorovou naftu za současného dávkování hnědého uhlí o výše uvedených parametrech tedy představovala spotřebu cca 16,8 t motorové nafty a 132 t hnědého uhlí. Během této periody vzniklo mj. 354 t CO₂ a 18,1 t vedlejších energetických produktů.

Odpojení energetických zdrojů o odpovídajícím výkonu a jejich uvedení do teplé rezervy odpovídající cca hodinové spotřebě 2000 MW roštových uhelných

kotlů představovalo cca 730 t hnědého uhlí, emise CO₂ ve výši cca 680 t a 100 t vedlejších energetických produktů, jejichž exploatace v intencích pravidel REACH [7] musela být řešena v ČR.

3. Závěr

Ze sestavených bilancí jednoznačně vyplývá, že elektrárny využívající obnovitelné zdroje přednostně zapojované do elektrických soustav, nejsou zdaleka tak ideálními bezemisními technologiemi, jak jsou obecně prezentovány. Jejich provoz v období dostatečného slunečního svitu a větrů je totiž logicky spojen s energetikou na bázi fosilních paliv, která v době zapojení těchto elektráren do sítí nevyrábí elektrický proud, ale přesto vypouštějí v záložním režimu významné množství emisí skleníkových plynů a produkují desítky tun vedlejších energetických produktů. Nezanedbatelné problémy zde vznikají při neplánovaných a neočekávaných změnách počasí, resp. neočekávaných vlivů zahraničních, u nás převážně u německých zdrojů.

Bylo by tedy logické tyto emise, zejména pak emise CO₂ a vznikající vedlejší energetické produkty promítnout do činnosti těchto obnovitelných zdrojů elektrické energie a nepřisuzovat je jenom zdrojům spalujících fosilní paliva. Není totiž možné zdroje elektrické energie spalující pevná fosilní paliva na dobu exploatace elektráren využívající obnovitelné zdroje odstavit tak, že nebudou produkovat nežádoucí polutanty, zejména CO₂ a vedlejší energetické produkty a v době, kdy je bude potřeba zapojit do sítě, je mít plně využitelné s patřičným výkonem.

Poděkování

Část výsledků této práce byla získána díky podpoře udělené v rámci výzkumného grantu VŠE Praha F2/7/2014 „Nové směry governance ve světle finanční a dluhové krize“.

Literatura

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2001/77/ES z 27. září 2001 o podpoře elektrické energie z obnovitelných zdrojů na vnitřním trhu s elektrickou energií, směrnice EU č. 2009/28/EC.
- [2] Zákon ČR č. 458/2001 Sb. O podmínkách podnikání a o výkonu státní správy v energetických odvětvích.
- [3] Zákon ČR č. 180/2005 Sb. o podpoře elektrické energie z obnovitelných zdrojů.
- [4] <http://www.eru.cz>, 19.2.2015.
- [5] <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis>.
- [6] <http://www.ceps.cz>, 11.3.2015.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

[7] Reaction mass of Residues, calcium sulfate-contg., flue gas wet desulfurization neutralization and Slags, coal. EC number 916-663-2, ECHA 2015.

[8] (ge) První pololetí 2011 s fotovoltaikou, Pro Energy 5, (3) 22 (2011).

[9] Tisková zpráva ČEPS, a.s., 18.12.2014, ČEPS, opakovaně čelí náporu větrné energie z Německy.

[10] Tisková zpráva ČEPS, a.s., 27.2.2015, ČEPS, a.s. opět čelí neplánovaným tokům elektřiny z Německa.

[11] Nařízení vlády č. 352/202 Sb. z 3. 7. 2002 a navazující předpisy.

Kontakt

Prof. Ing. Petr BURYAN , Dr.Sc., e-mail: buryanp@vscht.cz, Ústav plynárenství koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6.

SLOŽENÍ DEPONOVANÝCH VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ NA SLOŽIŠTÍCH

COMPOSITION OF DEPOSITED BY-PRODUCTS FROM ENERGY PRODUCTION IN REPOSITORIES

Šimon Buryan

Vysoká škola ekonomická v Praze

Anotace:

Přednáška se zabývá analýzou vedlejších energetických produktů ze spalování hnědého uhlí v elektrárně Počerady skupiny ČEZ, které jsou uloženy na složištích Třískolupy a Itálie. Diskutovaná data sledují složení vzorků odebraných z vrtů na obou složištích. Zjištění těchto změn přispěje k objektivizaci možného využití deponovaných vedlejších produktů v keramickém a stavebním průmyslu.

Annotation:

The lecture analyses by-products from the combustion of coal in power Počerady of the ČEZ Group, which are deposited on repositories Třískolupy and Itálie. Discussed data were obtained from both repositories samples. The findings of these changes should contribute to the objectification of the long-term potential usage of deposited by-products in the ceramics and construction industry.

Klíčová slova: složiště, vedlejších energetické produktů, složení, využití, nařízení REACH

Keywords: repository, energetic by-products, composition, usage, REACH regulation

1. Úvod

Vedlejší energetické produkty (VEP) mají široké uplatnění ve stavebním a keramickém průmyslu. Podle svých vlastností jsou vhodné při výrobě betonu, cihel, speciálních směsí a tmelů, suchých směsí pro omítky, cementu, umělého kameniva. VEP mají také uplatnění jako výplňový materiál pro konstrukční vrstvy silnic, pro masivní stavby (hráze přehrad, protipovodňové valy), či pro stavební násypy[1].

K využívání VEP vytváří vlády jednotlivých zemí různorodé stimuly a opatření motivující producenty a odběratele k zvýšení jejich využití. V tomto úsilí jsou nejdále země Beneluxu. Například v Nizozemsku se využívá nebo vyváží plných 100 % vyprodukovaných VEP [2].

V České republice (ČR) je většina VEP (59 %) používána na zásyp povrchových dolů. Pro výrobu cementu, betonu, póro-betonu a cihlářských výrobků je použito 11 % produkovaných VEP. Pro výrobu sádrokartonových desek, sádry a cementu je využíváno 1,8 % VEP. Odpad z celkového množství VEP tvoří k r. 2014 jen zanedbatelných 0,5 % [3].

VEP pocházející z provozu elektrárny Počerady mají široké uplatnění. Z energosádrovce je produkován briketovaný sádrovec, který využívají cementárny pro výrobu cementu a sypaného sádrovce, který je vhodný pro výrobu cementu. V současnosti probíhají zkoušky využití sypaného sádrovce při produkci průmyslových hnojiv. Dalším druhem VEP je sádra, ze které se vyrábí ve společném podniku s firmou KNAUF sádrokartonové desky. Sádra má vysoké uplatnění i jako přísada do omítkových směsí. Popílek je surovinou pro výrobu stabilizátu a granulátu, který je využíván k rekultivaci odkaliště a dále je expedován do Mostecké uhelné, a. s., která ho využívá jako výplňový materiál do vyuhlených šachet. VEP také slouží i jako přísada při výrobě betonových směsí [4].

V ČR existuje stále nemalé množství VEP uložených na složištích. Například právě při elektrárně skupiny ČEZ Počerady jsou na složištích Itálie a Třískolupy uloženy desítky miliónů tun popílků či škváry. Zde uložený materiál pochází především z období 1970 – 1985.

V kapitolách 2.3 až 2.5 je diskutována skladba vzorků a jejich konzistence, která je zásadní pro jejich potencionální další využití ve stavebním či keramickém průmyslu. Pro zhodnocení skladby a koncentrace vápníku (Ca), křemíku (Si), železa (Fe) a hliníku (Al) ve VEP budou daná data posuzována dle statistické míry variability. Dále bude koncentrace prvků zkoumána pomocí lineárně regresního modelu, jenž byl odhadnut na základě původních vzorků ze složišť Itálie a Třískolupy.

2. Využívání VEP

Využívání VEP v ČR dosud do jisté míry omezuje nejasná legislativa. [5] Především problematická je nejednoznačnost termínů „odpad“ a „výrobek“, rozdílné metody hodnocení vlivu na zdraví obyvatel a životní prostředí pocházející z legislativy vztahující se na odpady nebo z legislativy vztahující se na výrobky, případně chemické látky [3]. Následující část krátce shrnuje nároky vůči VEP s ohledem na jejich certifikace a registrace, aby mohly být nabízeny v Evropské unii (EU).

2.1 Normy a certifikáty

Asociace pro využití energetických produktů a Teplárenské sdružení ČR eviduje, že v r. 2014 bylo na území ČR vyprodukováno 13 miliónů tun VEP [3].

Uvažujme aplikaci VEP ve výrobě betonu. Do betonu je z toho vhodných přibližně 6,2 miliónu tun VEP. Popílek používaný jako aditivum do betonu musí splňovat parametry dle normy EN 450 a EN12620. Sledované jsou zejména množství volného CaO, obsah alkálií množství nespáleného uhlíku a další. Další aplikací VEP je možné nahrazování cementu popílkem dle EN 197-1. U běžných směsných popílkových cementů druhu CEM II je možné dosáhnout 25 % náhrady slinku [3].

Pro specifické uplatnění VEP je nutné prokázat konzistenci daných produktů. Proto jsou VEP produkované skupinou ČEZ certifikovány. Odběratelé se pak mohou lépe orientovat v nabídce VEP a adekvátně vybírat specifické VEP dle jejich vlastností, které jsou těmito certifikáty zaručeny. VEP z elektrárny Počeradý v tomto ohledu nejsou výjimkou. Na všechny produkované stavební hmoty má elektrárna platné certifikáty [6].

2.2 Registrace dle nařízení EU REACH

Každý produkt nabízený v zemi EU musí být registrován dle nařízení EU REACH (Regulation on Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals - Regulační rámec pro nakládání s chemickými látkami). V rámci registrace je povinností dodat informace o 54 vlastnostech produktu. Jedná se o chemické a fyzikální vlastnosti (celkem 15 charakteristik), toxikologii (18) a ekotoxicitu (21) daného registrovaného produktu [7].

Uložené VEP na složitých jsou regulovány dle patřičných předpisů EU (směrnice 2008/98/EC [8], nařízení č. 1013/2006/EC, rozhodnutí 2000/532/EC, nařízení č. 1357/2014/EU, rozhodnutí 2014/955/EU [9]).

Může vyvstat problémy toho druhu, že deponované VEP na složitých mohou být považovány za „odpad“ a znovu získávaný VEP by byl produkt, který by bylo nutné opět registrovat dle nařízení REACH. Ovšem dle článku 6 (1) a (2) rámcové směrnice o odpadech 2008/98/EC, určitý zvláštní druh odpadu přestává být

odpadem, pokud byl předmětem operace obnovy a splňuje specifická kritéria, která budou v souladu s určitými právními podmínkami [10], zejména pokud:

- (a) látka nebo předmět se běžně používá pro zvláštní účely;
- (b) existuje trh nebo poptávka po této látce nebo předmětu;
- (c) látka nebo předmět splňují technické požadavky pro konkrétní účely a vyhovuje stávajícím právním předpisům a normám použitelným na výrobky;
- (d) využití látky nebo předmětu nepovede k celkovým nepříznivým dopadům na životní prostředí nebo lidské zdraví.

Pokud dle článku 2(7) REACH nastane případ, že látka „X“ dosud považovaná za odpad bude pomocí procesu zpětného získávání převedena na produkt „Y“, který bude dále využíván, a přitom tento produkt bude stejný (po stránce jeho charakteru a vlastností) jako látka „Z“ již registrovaná dle nařízení REACH, nebude muset být produkt „Y“ registrován v souladu s nařízením REACH [10]. Tato formulace v nařízení tedy zabraňuje opakování registrace pro totožné produkty.

Pokud by získávané produkty ze složišť VEP byly po procesu úpravy a zpětného získávání totožné jako existující registrované energetické produkty, tak s ohledem na článek 2(7) REACH by nebylo nutností produkty ze složišť VEP znovu registrovat dle nařízení REACH.

2.3 Složení VEP uložených na složištích Itálie a Třískolupy

Složičtě Itálie a Třískolupy se nachází v blízkosti elektrárny Počerady. Jsou zde uloženy desítky milionů tun popílků či škváry z let 1970 – 1985. Ve zprávě VŠCHT [11] byly uvedeny koncentrace prvků železa (Fe), vápníku (Ca), křemíku (Si), a hliníku (Al) na obou složištích. Jak je zaznamenáno v tabulce 1 na každém složišti bylo odebráno šest vzorků z odlišných hloubek.

Tabulka 1.: Vzorky odebrané ze specifických hloubek na složištích [m]

Itálie	0,5	4,5	7,8	10,5	13,5	17,5
Třískolupy	1,5	5,5	10,5	18,5	23	29,5

Jak je patrné z tabulek 2 a 3 koncentrace sledovaných prvků ve vzorcích v jednotlivých hloubkách je podobná. To dokazuje jak skutečnost, že střední hodnoty (mediány) a i průměry koncentrací prvků jsou si blízké.

Tabulka 2.: Charakter sušiny vzorků ze složiště Itálie [mg/kg]

Parametr	Obsah Fe	Obsah Ca	Obsah Si	Obsah Al
Medián	110 600	26 050	297 700	171 200
Průměr	102 883	24 333	297 967	172 467
Variační koeficient	0,20	0,20	0,02	0,02

Dále variační koeficienty jednotlivých souborů jsou pod hodnotami 0,25 a lze tedy považovat jejich variability za statisticky nízké [12].

Tabulka 3.: Charakter sušiny vzorků ze složiště Třískolupy [mg/kg]

Parametr	Obsah Fe	Obsah Ca	Obsah Si	Obsah Al
Medián	59 450	40 250	287 400	174 500
Průměr	60 133	39 750	284 933	174 400
Variační koeficient	0,04	0,24	0,05	0,05

V kapitolách 3.1 a 3.2 byly odhadovány modely koncentrace vybraných čtyř prvků. Každý model odhaduje koncentraci daného prvku ve specifické hloubce složiště. Všechny modely byly odhadnuty za pomoci programu EViews 7 Enterprise Edition. Při výběru vhodného modelu bylo dbáno na to, aby model dobře vysvětloval variabilitu původních dat a aby byl model dle F-testu významný.

2.4 Složiště Itálie

Pro zjištění koncentrace čtyř vybraných prvků na složištích byly odhadnuty lineárně regresní modely.

Model koncentrace Ca na složišti Itálie má podobu rovnice 1.

$$Konc_{Ita,H}^{Ca} = 33799,96 - \frac{70772,23}{Hloub_{Ita,H}} + 15668,02 \times \left(\frac{1}{Hloub_{Ita,H}} \right)^3 + u_H \quad (1)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Ca v mg/kg na složišti Itálie (Ita) ve specifikované hloubce (H) v metrech. Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky (Hloub) složiště (hodnoty H jsou idetické stejně jako pro Hloub). V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 33799,96. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena dvěma členy, v podobě převrácené hodnoty hloubky a pak třetí odmocniny převrácené hodnoty hloubky. Člen u_h je pak chyba modelu.

Kvůli existujícímu limitu na počet stran článku jsou významné statistické charakteristiky modelu jen popsány slovy a chybí tabulka se statistickými charakteristikami modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 88,24 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 5 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Model koncentrace Fe na složišti Itálie je zobrazen v rovnici 2.

$$Konc_{Ita,H}^{Fe} = 282833,1 + 371248 \times \left(\frac{1}{Hloub_{Ita,H}} \right)^2 - \left(\frac{846304,9}{Hloub_{Ita,H}} \right) - 7641,2 \times Hloub_{Ita,H} + u_H \quad (2)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Fe na složišti Itálie (Ita) ve specifikované hloubce (H). Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky složiště (Hloub). V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 282 833,1. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena třemi členy, v podobě druhé mocniny převrácené hodnoty hloubky, převrácené hodnoty hloubky a v podobě hloubky samotné. Člen u_h je chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 94,93 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 10 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Podobu modelu koncentrace Si na složišti Itálie vidíme v rovnici 3.

$$Konc_{Ita,H}^{Si} = 302005,8 + 68124,17 \times \sin(0,36 * Hloub_{Ita,H}) - 36765,21 \times Hloub_{Ita,H} + 6232,991 \times Hloub_{Ita,H}^2 + Hloub_{Ita,H}^3 + u_H \quad (3)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Si na složišti Itálie (Ita) ve specifikované hloubce (H). Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky složiště. V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 302 005,8. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena čtyřmi členy. První člen je sinus hloubky vynásobené koeficientem. Člen u_h je chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 99,95 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 5 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

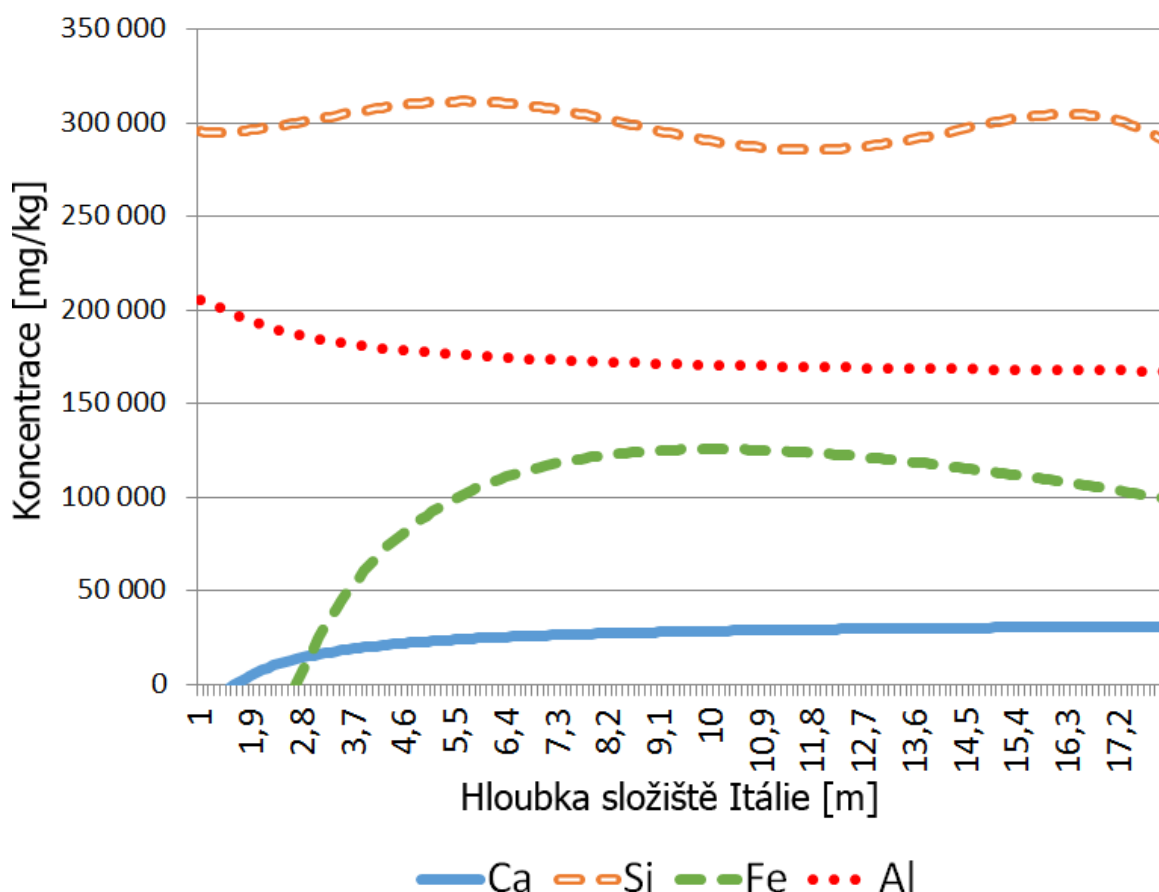
Model koncentrace Al na složišti Itálie má podobu rovnice 4.

$$Konc_{Ita,H}^{Al} = 162337,9 + \frac{77229,77}{Hloub_{Ita,H}} - 35174,36 \times \left(\frac{1}{Hloub_{Ita,H}} \right)^2 + u_H \quad (4)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Al na složišti Itálie (Ita) ve specifikované hloubce (H). Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky složiště. V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 162 337,9. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena dvěma členy. První člen je obrácená hodnota hloubky, druhý člen je obrácená hodnoty z druhé mocniny hloubky. Člen u_h je chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 98,77 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 1 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Na obrázku 1 jsou vizualizovány modely koncentrace prvků: Ca, Si, Fe a Al na složišti Itálie. Je vhodné upozornit, že zde vyobrazená křivky vznikly na základě jen šesti vzorků a tak mají jen omezenou vypovídající hodnotu.



Obrázek 1.: Průběh koncentrace prvků na složišti Itálie

Data shrnutá v obrázku 1 vypovídají, že koncentrace prvků jsou relativně stabilní. Variabilitě jednotlivých prvků vzhledem ke skutečnosti, že sledované vzorky VEP

pocházejí z období 1970 – 1985, lze přisoudit nesourodosti paliv či rozdílný režim provozování elektrárenských kotlů spalujících hnědé uhlí.

2.5 Složiště Třískolupy

Pro zjištění koncentrace čtyř vybraných prvků na složištích byly odhadnuty lineární regresní modely.

Model koncentrace Ca na složišti Třískolupy má podobu rovnice 5.

$$Konc_{Tri,H}^{Ca} = 49528,73 + 9678,14 \times \sin(0,34 \times Hloub_{Tri,H} + \pi * 1,2) + 0,04 \times \left(\frac{1}{Hloub_{Tri,H}}\right)^4 + u_H \quad (5)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Ca v mg/kg na složišti Třískolupy (Tri) ve specifikované hloubce (H) v metrech. Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky (Hloub) složiště (hodnoty H jsou identické stejně jako pro Hloub). V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 49528,73. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena dvěma členy. Prvním členem je sinus součtu 1,2-násobku π (pí) a 0,34-násobku hloubky. Druhým členem je čtvrtá mocnina převrácené hodnoty hloubky. Člen u_h je pak chyba modelu.

Kvůli existujícímu limitu na počet stran článku jsou významné statistické charakteristiky modelu jen popsány slovy a chybí tabulka se statistickými charakteristikami modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 1 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 98,44 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 1 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Model koncentrace Fe na složišti Třískolupy je zobrazen v rovnici 6.

$$Konc_{Tri,H}^{Fe} = 55235,17 + 513,17 \times Hloub_{Tri,H} - 0,41 \times Hloub_{Tri,H}^3 + 1755,54 \times \cos(0,26 \times Hloub_{Tri,H}) + u_H \quad (6)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Fe v mg/kg na složišti Třískolupy (Tri) ve specifikované hloubce (H) v metrech. Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky (Hloub) složiště. V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 55 235,17. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena dvěma členy. Prvním členem hodnota hloubky, druhým členem je třetí mocniny

hloubky a třetí člen je cosinus 0,26-násobku hloubky. Člen u_h je pak chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 1 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 98,80 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 5 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Model koncentrace Si na složišti Třískolupy má podobu rovnice 7.

$$Konc_{Tri,H}^{Si} = 322778,0 - 6628,74 \times Hloub_{Tri,H} + 186,13 \times Hloub_{Tri,H}^2 + 13924,4 \times \sin\left(\frac{2\pi}{11,8} \times Hloub_{Tri,H} + 3,825\right) + u_H \quad (7)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Si v mg/kg na složišti Třískolupy (Tri) ve specifikované hloubce (H) v metrech. Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky (Hloub) složiště. V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 322 778,0. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena třemi členy. Prvním členem hodnota hloubky, druhým členem je druhá mocnina hloubky a třetí člen je sinus součtu $\{2\pi/11,8\}$ -násobku hloubky a $\{3,825\}$. Člen u_h je pak chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 98,90 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 5 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Model koncentrace Al na složišti Třískolupy je zobrazen v rovnici 8.

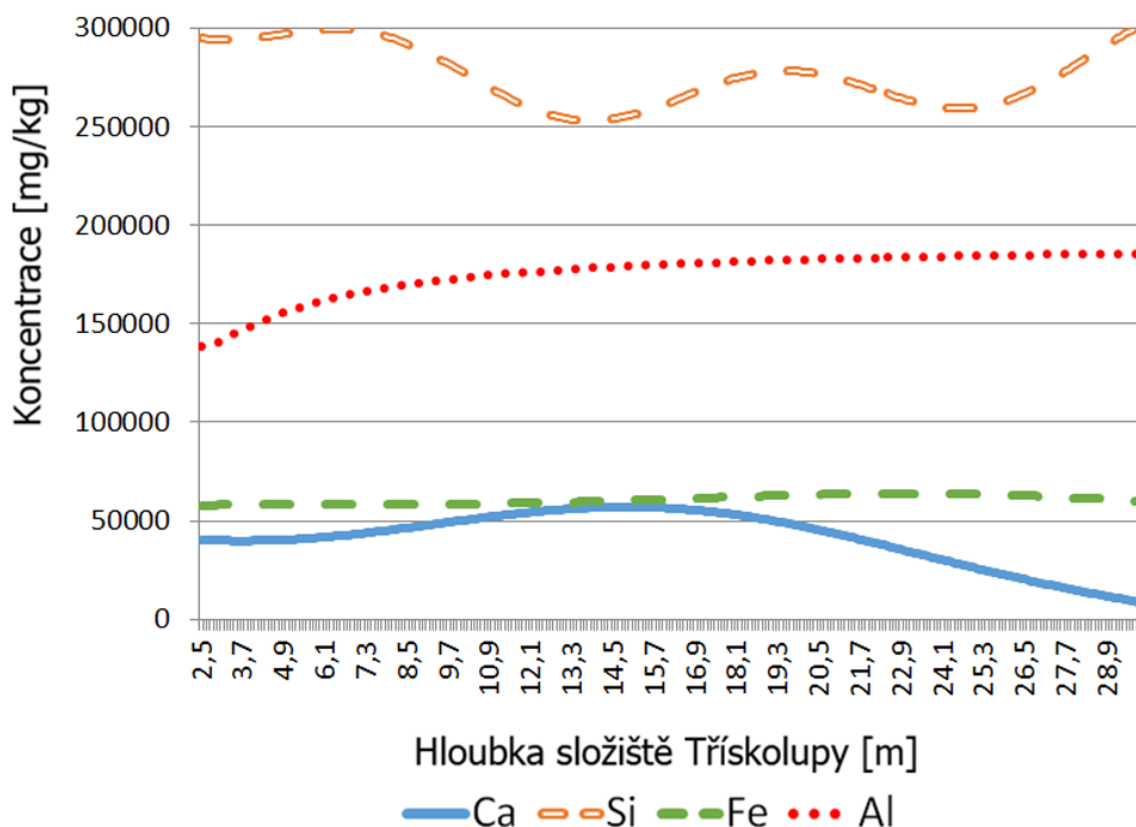
$$Konc_{Tri,H}^{Al} = 192229,1 - \frac{70772,23}{Hloub_{Tri,H}} - 195\,884,8 \times \left(\frac{1}{Hloub_{Tri,H}}\right)^3 + u_H \quad (8)$$

Vysvětlovaná proměnná je koncentrace (Konc) Al v mg/kg na složišti Třískolupy (Tri) ve specifikované hloubce (H) v metrech. Koncentrace je v modelu vysvětlována jako funkce hloubky (Hloub) složiště. V modelu se vyskytuje konstanta o hodnotě 192 229,1. V modelu je hloubka (člen Hloub) zastoupena dvěma členy. Prvním členem převrácená hodnota hloubky, druhým členem je převrácená hodnota ze třetí mocniny hloubky. Člen u_h je pak chyba modelu.

Každý člen modelu je významný při hladině významnosti 5 %. Model vysvětluje variabilitu původních dat z 98,90 %. Dle F-testu je model samotný významný při hladině významnosti 5 %. Dle ARCH testu se v modelu nevyskytuje

heteroskedasticita při hladině významnosti 5 %. Autokorelace také není v modelu přítomná na hladině významnosti 5 %.

Na obrázku 2 jsou vizualizovány modely koncentrace vybraných prvků na složišti Třískolupy. Je vhodné upozornit, že zde vyobrazená křivky vznikly na základě jen šesti vzorků a tak mají jen omezenou vypovídající hodnotu.



Obrázek 2.: Průběh koncentrace prvků na složišti Třískolupy

Jak vyplývá z obrázku 2 koncentrace prvků jsou relativně stabilní. Variabilitu jednotlivých prvků lze vysvětlit pomocí nesourodosti paliv a rozdílných režimů provozování elektrárenských kotlů spalujících hnědé uhlí během doby, kdy byl popílek a škvára deponovány na složišti.

3. Závěr

Přednáška se zabývala možnostmi využití VEP uložených na složištích u elektrárny Počeradý. VEP mají široké uplatnění především při konstrukci staveb a při výrobě stavebních hmot. Pokud by došlo k využívání VEP ve stavebnictví, získávaný produkt by musel odpovídat příslušným certifikátům. Za předpokladu, že by používané VEP měly po extrakci z uložení stejné vlastnosti, jak nyní využívané VEP

z provozu elektrárny, nemuselo by dojít k opětovnému registrování získávaného VEP dle nařízení REACH.

VEP uložené na složištích mají velice podobné koncentrace křemíku, hliníku, vápníku a železa ve všech sledovaných hloubkách. Existují jisté odchylky v koncentraci prvků v různých vrstvách, tyto odchylky ovšem lze vysvětlit dle nesourodosti paliv a rozdílných režimů provozování elektrárenských kotlů spalujících hnědé uhlí. Případné nedostatečné konzistence při využívání VEP z uložišť by bylo možné řešit pomocí mísení VEP z různých hloubek uložišť či mísení s pro tyto účely vhodným VEP z provozu elektrárny

Poděkování

Část výsledků této práce byla získána díky podpoře udělené v rámci výzkumného grantu VŠE Praha F2/7/2014 „Nové směry governance ve světle finanční a dluhové krize“.

Literatura

- [1] PAVELKOVÁ, Lucie a AYOUBI. *Současný stav využívání průmyslových odpadních materiálů ve stavebních konstrukcích v zahraničí a v ČR*. In: 11th International conference Ecology and new building materials and products., s. 8. [Cit. 13.04.2015] Dostupné z: http://www.vustah.cz/wp-content/uploads/vysledky_vezpom/2007_Pavelkova_Ayoubi.pdf
- [2] ČEZ GROUP. *Možnosti využívání odpadů z energetiky*. [online]. 2008. [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: http://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/moznosti_6.html
- [3] ŠMILAUER, Vít, Ondřej ZOBLA, Zdeněk BITTNAR, Rudolf HELA, Roman SNOPI a Pavel DONÁT. *Využití úletových popílků pro betonáž masivních konstrukcí*. Beton-technologie, konstrukce, sanace. 2014, roč. 14, č. 2. [online]. [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.betontks.cz/index.php?sekce=0202&jazyk=cz&rocnik=2014&cislo=2>
- [4] ČEZ GROUP. *Využití vedlejších produktů*. [online]. 2015 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/odpovedna-firma/zivotni-prostredi/programy-snizovani-zateze-zp/vyuziti-vedlejsich-produktu-uhelnych-elektraren.html>
- [5] KULHÁNKOVÁ, Pavlína. *Využití odpadních hmot a recyklátů ve stavebnictví*. [online]. 2008 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: http://www.udrzitelnavystavba.cz/WP3_papers/01_Kulhankova.pdf
- [6] BETONSERVER.CZ. *ČEZ Energetické produkty - Elektrárna Počerady*. [online]. 2014. [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.betonserver.cz/cez-pocerady>

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

[7] BERGKAMP Lucas. The European Union REACH Regulation for Chemicals: Law and Practice. Oxford: Oxford University Press. 1. ed. 2013. 320 s. ISBN: 978-0199659791

[8] EVOPSKÁ KOMISE. Directive 2008/98/EC on waste (Waste Framework Directive) [online]. 2015. [cit. 2015-04-13].]. Dostupné z: <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/>

[9] EVOPSKÁ KOMISE. EU Waste Legislation. [online]. 2015. [cit. 2015-04-13].]. Dostupné z: <http://ec.europa.eu/environment/waste/legislation/a.htm>

[10] ECHA. Guidance on waste and recovered substances. [online]. 2010. [cit. 2015-04-13]. Dostupné z:

http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/waste_recovered_en.pdf

[11] KUBAL Martin. Komplexní monitoring prvků v tuhých zbytcích po spalování uhlí. 2014. VŠCHT Praha.

[12] HINDLS, Richard. HRONOVÁ, Stanislava. SEGER, Jan. FISHER, Jakub. *Statistika pro ekonomy*. 8. vyd. Praha: Professional Publishing, 2007, 415 s. ISBN 978-80-86946-43-6.

Kontakt

Ing. Šimon BURYAN, Tel: 00420224095230, email: simon.buryan@vse.cz
VŠE Praha, FMV-KSE, Náměstí Winstona Churchilla 1938/4, 13000 Praha 3.

ZKUŠENOSTI S OVĚŘOVÁNÍM VÝROBY UMĚLÉHO KAMENIVA ZE SPÉKANÝCH POPÍLKŮ

EXPERIENCE WITH VERIFICATION OF PRODUCTION OF ARTIFICIAL AGGREGATE FROM SINTERED FLY ASH

Vít Černý, Pavel Sokol

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Anotace:

Popílký jako zbytky po spalování uhlí jsou v současné době jedny z nejvíce využívaných druhotných surovin pro nové stavební materiály v rámci výzkumných prací. Výsledky ukazují, že vedlejší energetické produkty nejen často plnohodnotně nahrazují primární složky, ale v mnoha případech zlepšují vlastnosti stavebních výrobků. Jednou z oblastí je také výroba umělého kameniva na bázi spékáných popílků. Tento způsob využití je založen plně na popílcích. Jedinými korekčními složkami jsou palivo nebo i jíla. Článek se věnuje představení zkušeností s laboratorním ověřováním výroby umělého kameniva z popílků.

Annotation:

Fly ash such as the residues of coal burning is currently one of the most used secondary raw materials for new building materials for research papers. The results show that the secondary energy products are not just fully substitute the primary component, but in many cases improves the final properties of building products. There is also the production of artificial aggregate, which is based on sintered fly ash as one of the fields of their usability. This type of use is based full to ashes. The only correction components are fuel or clay. The article focuses on the experience with laboratory verification of production of artificial aggregate from the ashes.

Klíčová slova: Umělé kamenivo, spékání, druhotná surovina, popílek, tepelná elektrárna.

Keywords: Artificial aggregate, sintering, secondary raw material, fly ash, thermal power plant.

1. Technologie výroby umělého kameniva samovýpalem obecně

Hlavním specifikem technologie výroby umělého kameniva ze spékaných popílků je využití spalitelných látek vsázky pro tepelný proces samovýpalu. Optimálním množstvím je rozmezí 7 - 11 % hmotnostních. Pro případnou korekci je nejčastěji použito mletého uhlí. Ověřeny jsou i alternativy ve formě uhelných hlušín, různých typů kalů, popílků s nadlimitní ztrátou žiháním apod. Vhodnou korekční složkou je často i bentonit pro zvýšení jemnosti, plastičnosti a pevnosti jak čerstvých sbalků, tak hotového kameniva.

Optimální směs je mísená s vodou, granulována na granulačních válciích nebo talířích a ve formě pelet uložena na aglomerační rošt. Následně je zapálena zemním plynem a s pomocí vlastního tepla a ventilátorů vypalována při maximální teplotě cca 1200 °C. Po dostatečném prohoření a vychlazení je vsázka podrcena a tříděna na finální frakce.

Pro technologii výroby kameniva jsou vhodné především popílků s nedopalem blízkým hodnotám 8% hmotnostních a nízkou nasákavostí, čímž je zaručen optimální průběh samovýpalu. Vytvoření kvalitního zrna kameniva také klade požadavky na granulometrii, mikrostrukturu a chemické složení popílku.

Vzhledem k požadavku na minimální jemnost popílku jsou pro technologii vhodné především úletové filtrové popílků.

2. Ověření technologie v laboratorních podmínkách

2.1. Suroviny

Na základě laboratorních zkoušek v muflové peci a následným zkouškám samovýpalu v malé vertikální peci byl pro praktické ověření výroby umělého kameniva v peci horizontální vybrán hnědouhelný vysokoteplotní popílek, jehož vlastnosti jsou uvedeny v Tabulce 1. Pro korekci spalitelných látek na hodnotu 8% hmotnosti bylo použito 7% černouhelného prachu (92% ztráta žiháním).

Tabulka 1.: Základní vlastnosti vybraného hnědouhelného popílku

Ztráta žiháním [%hm.]	Sypná hmotnost [kg/m ³]		Měrný povrch [m ² .kg ⁻¹]	Chemické složení [%]				
	Volně sypaná	Setřesená		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO
1,19	870	990	329	47,70	28,20	5,61	0,13	1,10

Tabulka 2.: Mineralogie vybraného hnědouhelného popílku [%]

Křemen	Mullit	Hematit	Maghemit	Magnetit	Amorfní fáze
SiO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	-
7,0	39,3	1,2	1,5	0,1	39,5

2.2. Granulace

Ze zkoušek ověřování vhodnosti granulačního zařízení, pro peletizaci surovinové směsi, byl vybrán granulační talíř. Ten oproti granulačním válcům produkuje homogenní pevná odolná kulová zrna, která se při manipulaci nerozrušují a při výpalu udrží vyšší prodyšnost vsázky. Optimální nastavení granulačního talíře je sklon 45° a rychlost 30 otáček za minutu. Na talíř je přiváděna mírně vlhčená (10 % hm. vody) směs popílku a paliva. Ta je následně skrápěna vodou tak, aby bylo dosaženo maximálního podílu zrn o velikosti 8-16 mm, která byla zvolena jako cílová.



Optimálně nastavený granulační talíř v provozu



Obrázek 2.: Zrno z granulačního talíře (již bez vlhkosti)

2.3. Výpal v laboratorní horizontální peci

Ověření navržené technologie bylo provedeno v poloprovozních podmínkách horizontálního aglomeračního roštu. Jedná se o 3600 mm dlouhý rošt o šířce 400 mm a možnosti výpalu vsázky při výšce 400 mm. Horizontální posun zabezpečuje elektrický motor, který díky časování posouvacích kroků umožňuje měnit finální rychlost a tím především dobu zapalování vsázky. Prohořívání je řízeno soustavou průduchů, které nasávají díky dostatečně dimenzovanému ventilátoru kouřové plyny a přivádějí nový spalovací vzduch z prostoru nad vsázkou.

Pro ověření technologie výroby umělého pórovitého kameniva byl jako základní surovina zvolen výše uvedený hnědouhelný vysokoteplotní popílek. Složky s příměsí 10 % vody z hmotnosti sušiny byly míseny v míchačce s nuceným oběhem. Mírně vlhčená směs byla následně granulována na granulačním talíři. Celková příměs vody byla 33,5 % hmotnosti sušiny. Pelety byly uloženy na horizontální aglomerační rošt ve vrstvě 40 cm. Na povrch vsázky byla rozložena zapalovací vrstva z hnědouhelné hlušiny (fr. 1-4 mm, 30% ztráta žíháním), díky níž je doba zapalování snížena z obvyklých 5 na 3 minuty. Její pozvolné vyhořívání navíc snižuje dopad tepelného šoku horních vrstev vsázky po opuštění prostoru pod zapalovací hlavou. Tím se znatelně snižuje procento vznikajícího odpadu.



Obrázek 3.: Čerstvá vsázka se zapalovací vrstvou

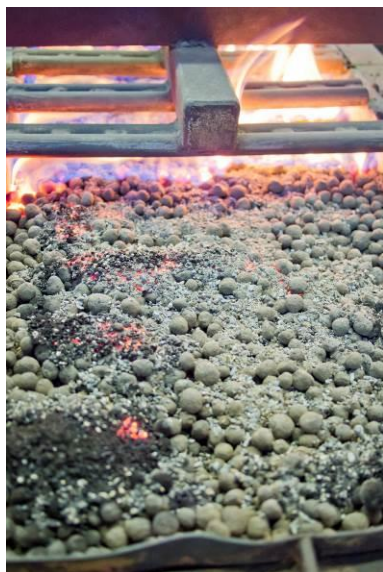
Ventilátor byl nastaven na optimální podtlak spalovacího vzduchu přiváděného do vsázky. Při optimalizaci bylo zjištěno, že nízký podtlak snižuje efektivnost zapalování a prohořívání, vysoký tlak drtí čerstvá zrna, snižuje prodyšnost a tak prodlužuje výpal a zvyšuje množství a velikost spečenců.



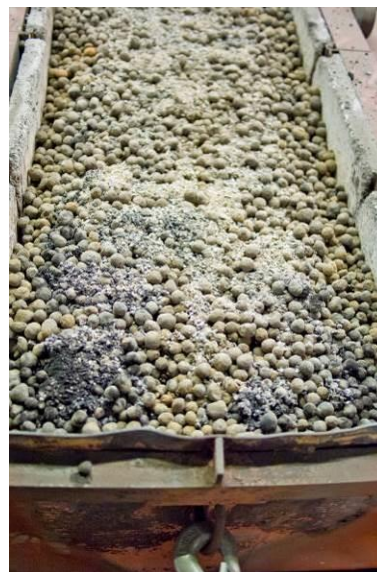
Obrázek 4.: Zapalovací hlava na zemní plyn



Obrázek 5.: Počátek zapalování vsázky



Obrázek 6.: Zapalování vsázky

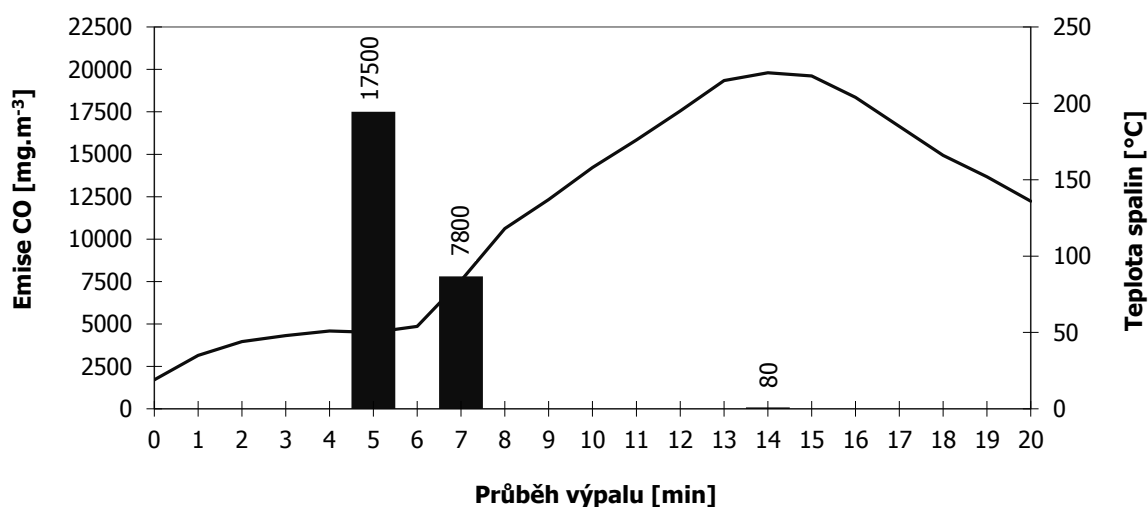


Obrázek 7.: Vypálená vsázka

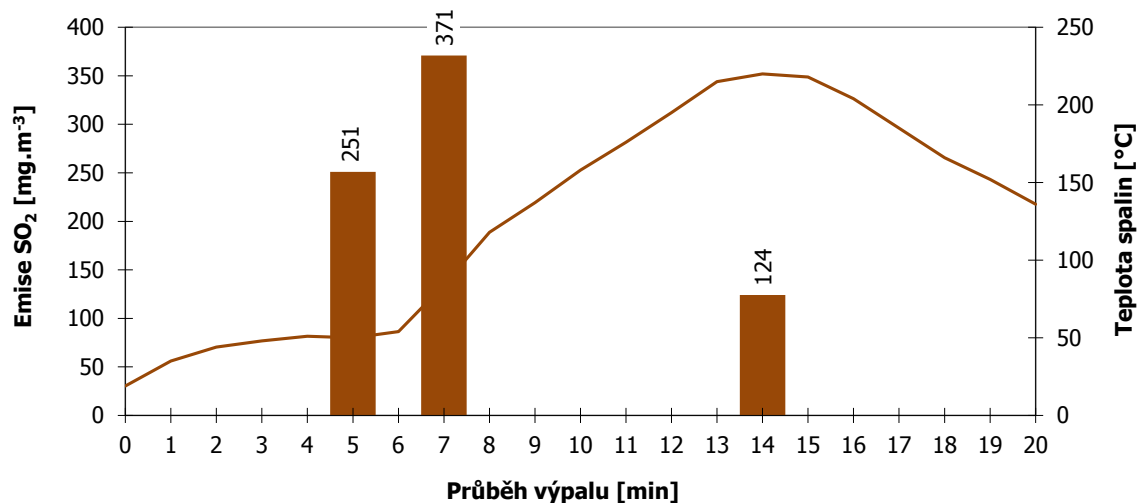
Při výpalu byly zaznamenávány i hodnoty emisí škodlivin v kouřových plynech. Pro hodnocení byly použity limitní hodnoty pro spékací rošty, používané v průmyslu především při aglomeraci železných rud. Tyto hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 3.: Limitní hmotnostní koncentrace emisí dle NV č. 353/2002 Sb.

Limitní hmotnostní koncentrace v [mg/m ³]			O _{2R} vztažené [%]
SO ₂	NO ₂	CO	VOC
400	400	6000	19



Obrázek 8.: Emise CO v kouřových plynech

Obrázek 9.: Emise SO₂ v kouřových plynech

Výsledky ukázaly na zvýšené emise CO, které jsou při výpalech na aglomeračním roštu poměrně běžné. Průměrné hodnoty za celý výpal však splňují požadavky legislativy. Z grafů je také názorně vidět, že nejvyšší emise jsou produkovány při nízkých teplotách spalin. Je tedy zřejmé, že veškeré teplo je spotřebováno na přehřívání a zapalování nižších vrstev. Při nárůstu teplot spalin již dohořívají spodní vrstvy.

Po vypálení a vychladnutí vsázky (pokles teplot pod roštem pod 100 °C) bylo kamenivo vysypáno na dopravník, tříděno a frakce nad 16 mm (drobné lehce rozdužitelné spečence) drcena čelistovým drtičem s výstupním otvorem 16 mm.



Obrázek 10.: Hodnocení výpalu



Obrázek 11.: Drobný spečenec

2.4. Stanovení hlavních parametrů kameniva

Na vzorcích vyrobeného umělého kameniva byly stanoveny rozhodující parametry. Zkoušení bylo zaměřeno na frakce 1-4 mm, 4-8 mm a 8-16 mm. Frakce 0-1 mm, byla vytříděna, protože je tvořena převážně neslinutým popílkem. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 4.: Výsledky stanovení fyzikálně-mechanických parametrů vyrobeného kameniva

Frakce	Objemová hmotnost	Sypná hmotnost		Nasákavost	Odolnost proti drcení	Mezerovitost
		Volně sypaná	Setřesená			
[mm]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[%]	[MPa]	[%]
1-4	830	570	650	65	1,35	31
4-8	1090	710	810	29	1,8	35
8-16	1170	610	740	20	4,0	48

Stanovené parametry kameniva ukazují, že původní frakce 8-16 mm dosahuje nejlepších výsledků. Jsou celistvá s uzavřenou pórovitostí a díky tomu jsou jak pevná, tak méně nasáková. Zrna 1 – 8 jsou z části tvořena smrštěnými zrny původní frakce 8 – 16 mm a z části zrny, která vznikla drcením spečenců. Tato jsou často narušena, mají nižší pevnost a vyšší nasákavost.

Výsledky ukazují, že z daného popílku lze vyrobit umělé kamenivo frakce 8-16 mm s odolností proti drcení 4,0 MPa, sypnou objemovou hmotností volně sypanou 610 kg/m³ a setřesenou 740 kg/m³.

Z hlediska vlivu vyrobeného kameniva na životní prostředí byla pozornost věnována zkouškám ekotoxicity.

Tabulka 5.: Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby (Poecilia reticulata)

	Kontrola	Kamenivo
Vyhl. č. 294/2005 Sb.	0	0
Koncentrace výluhu (ml/l)	0	1000
Mortalita ryb za 96 hod (ks)/ počet ryb v testu (ks)	0/10	0/10
Mortalita ryb za 96 hod (%)	0	0

Tabulka 6.: Zkouška inhibice pohyblivosti Daphnia magna Straus – Zkouška akutní toxicity

	Kontrola	Kamenivo
Vyhl. č. 294/2005 Sb.	0	0
Koncentrace výluhu (ml/l)	0	1000
Imobilizace perlooček za 48 hod (ks) / počet perlooček v testu (ks)	0/20	1/60
Mortalita perlooček za 48 hod (%)	0	1,7

Tabulka 7.: Test inhibice růstu sladkovodní řasy (*Scenedesmus subspicatus*)

	Kontrola	Kamenivo
Vyhl. č. 294/2005 Sb.	<30%	<30%
Koncentrace výluhu (ml/l)	0	1000
Počet paralelních stanovení	3	3
Ø inhibice/stimulace růstu řasy (%)	/	-0,4

Tabulka 8.: Test inhibice růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*)

	Kontrola	Kamenivo
Vyhl. č. 294/2005 Sb.	<30%	<30%
Koncentrace výluhu (ml/l)	0	1000
Počet paralelních stanovení po 30 semenech	3	3
Ø inhibice/stimulace růstu kořene (%)	/	2,7

Výsledky stanovení ekotoxicity ukazují, že vyrobené umělé kamenivo vyhovuje environmentálním požadavkům. Veškeré zjištěné výsledky splňují kritéria stanovená příslušným legislativním nařízením.

3. Závěr

Příspěvek představil pokrok v optimalizaci technologie výroby umělého kameniva, plně využívající principu samovýpalu. Díky vlastnímu obsahu spalitelných látek a zapalovací vrstvě na povrchu vsázky bylo dosaženo významných úspor na externích zdrojích tepla.

Při ověřovací zkoušce výroby bylo získáno umělé kamenivo, jehož frakce 8-16 mm dosahuje odolnosti proti drcení 4,0 MPa, sypané objemové hmotnosti ve volně sypaném stavu 610 kg/m³ a v setřeseném stavu 740 kg/m³. Při posuzování vlivu umělého kameniva na životní prostředí z pohledu zkoušek ekotoxicity splnilo kamenivo požadavky legislativy. Vyrobené kamenivo je dále využitelné např. i ve vysokopevnostních lehkých betonech. V rámci experimentů bylo prokázáno, že při použití vyšší dávky cementu, nižšího vodního součinitele, vyšší dávky superplastifikátoru apod., lze dosáhnout krychelných pevností až 56 MPa při objemové hmotnosti 1840 kg/m³.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

Literatura

- [1] Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů, SNTL, Bratislava, Slovensko, 1988.
- [2] Yun, B., Ratiyah, I., Basheer, P.A.M.: Properties of lightweight concrete manufactured with fly ash, furnace bottom ash, and Lytag, International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, Beijing, (2004) 77 – 88.
- [3] Vyhláška 294/2005 Sb. „Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady“.
- [4] Nařízení vlády č. 353/2002 Sb. „Nařízení vlády, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší“.

Kontakt

Ing. Vít ČERNÝ, Ph.D., tel: 00420 541 148 061, e-mail: cerny.v@fce.vutbr.cz,
Centrum AdMaS, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. Pavel SOKOL, tel: 00420 541 147 501, e-mail: pavel.sokol@asvep.cz,
Ústav stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

MOŽNOSTI VYUŽITÍ POPÍLKU PŘI SOLIDIFIKACI NEBEZPEČNÉHO ODPADŮ PRO PŘÍPRAVU GRANULÁTU A JEHO DALŠÍ VYUŽITÍ

SOLIDIFICATION OF NEUTRALIZATION SLUDGE USING COAL FLY ASH

Božena Dohnálková, Jakub Hodul, Rostislav Drochytka

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

Anotace:

Příspěvek se zabývá možnostmi využití popílku při solidifikaci nebezpečného odpadů pro přípravu granulátu a jeho dalším využitím. Pro přípravu granulátu byl použit vybraných druh nebezpečného odpadu spolu s fluidním a klasickým popílkem a přísávkem cementu. Poloprovozně připravené granule byly prověřeny sadou laboratorních testů z hlediska technologické i ekologické vhodnosti. Příspěvek popisuje možnosti dalšího využití takto připravených granulí.

Annotation:

The paper deals with the possibilities of using fluid fly ash for the solidification of hazardous waste for its application in form of granulate. For the preparation of granulate selected type of hazardous waste was used with addition of fluid fly ash and classic fly ash and cement. The paper describes the possibility of further use of such prepared granulate.

Klíčová slova: *popílek, solidifikace, nebezpečný odpad, granulát*

Keywords: *fly ash, solidification, hazardous waste, granulate*

1. Úvod

S pokračujícím rozvojem průmyslu a tenčícími se zásobami nerostných surovin a paliv roste tlak na zvyšování stupně recyklace odpadních materiálů vznikajících v nejružnějších průmyslových odvětvích. Mnohé z nich, zejména však odpady anorganické povahy, nacházejí využití ve stavebnictví. Jedná se však často o materiály, které obsahují nezanedbatelná množství pro životní prostředí potenciálně nebezpečných prvků, které se mohou za určitých podmínek z hmot, do nichž byly tyto materiály přidány, uvolňovat. Zda k takovému úniku dojde, závisí na celé řadě faktorů, které je třeba zohlednit při zapracování odpadů do stavebních hmot, mimo jiné i při volbě technologie. Solidifikací odpadů při využití různých druhů odpadů se zabývá celá řada vědeckých prací [1 – 4].

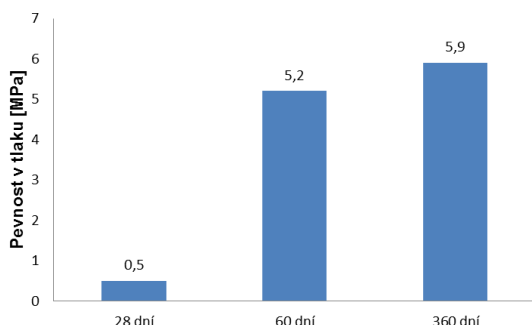
Trend využívání odpadů je podchycován i v legislativě. Mezinárodní právní úprava zemí EU a OECD respektuje požadavky rozsáhlého mezinárodního trhu s druhotnými surovinami a přizpůsobuje tomu postupně i režim regulace, kontroly a monitoringu. Zavedené režimy jsou zavedené i pro ČR jako členskou zemi OECD a EU a jsou upraveny prostřednictvím Zákona o odpadech č. 185/2001 Sb. Nedostatečné využívání druhotných surovin v ČR bylo v minulých letech dáno především nízkou cenou za uložení odpadu na skládku ve srovnání s náklady na jejich recyklaci. Tato cena se nyní každoročně zvyšuje a v současné době se pohybuje v řádu tisíců Kč za uložení tuny nebezpečného odpadu a v řádu stovek Kč za uložení tuny ostatního odpadu.

Příspěvek se zabývá možností využití popílků při solidifikaci vybraných druhů nebezpečných odpadů (NO) ve formě granulátu, prověřením jeho vlastností a možnostmi jeho dalšího využití.

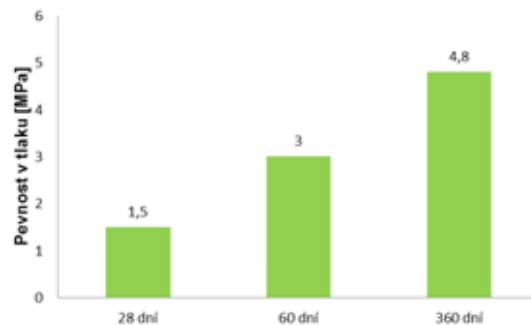
2. Laboratorní testování

Jako nejvhodnější nebezpečné odpady byly v rámci laboratorního prověření vybrány odpady katalogového čísla 120114 a 160303, jednalo se o aktivní průmyslové zdroje těchto odpadů. Následně byla vyrobena sada solidifikátů zdale různých navržených receptur, jako nejúspěšnější se prokázaly solidifikáty, pro jejichž solidifikaci bylo použito 30 % hm. NO, 30 % hm. fluidního popílku z elektrárny Poříčí, 30 % hm. klasického popílku z elektrárny Chvaletice a 10 % hm. cementu CEM II/B-M (S-LL) 32,5 R.

Prvním krokem laboratorního zkoušení bylo prověření receptur z hlediska trvanlivosti jejich vlastností, kdy solidifikační receptury byly podrobeny zkoušce vyluhovatelnosti jako základnímu ukazateli vypovídajícímu o účinnosti provedené solidifikaci a dále pevnosti v tlaku prostém po 28, 60 a 360 dnech zrání solidifikátu.



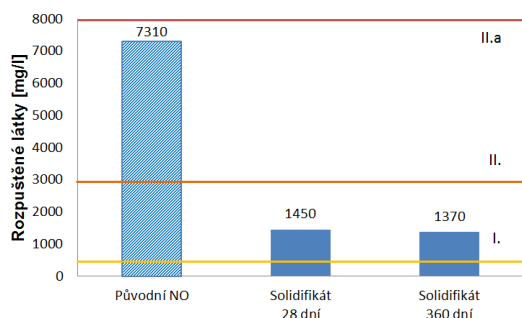
Obrázek 1.: Srovnání pevností v tlaku solidifikátu NO 160303 po 28, 60 a 360 dnech



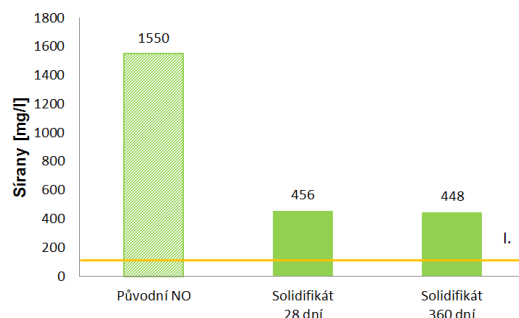
Obrázek 2.: Srovnání pevností v tlaku solidifikátu NO 120114 po 28, 60 a 360 dnech

Z uvedených grafů (obr. 1 a 2) je zřejmé, že solidifikáty působením času nedegradovaly a u obou solidifikátů došlo po roce zrání ještě ke zvýšení pevností v tlaku prostém.

Další důležitou zkouškou, která je ukazatelem účinnosti provedené solidifikace/stabilizace, je zkouška vyluhovatelnosti, která vypovídá o schopnosti solidifikátu uvolňovat škodlivé kontaminanty do okolního prostředí. Proto také z hlediska trvanlivosti jsou testy vyluhovatelnosti významným ukazatelem. Zkouška vyluhovatelnosti byla prováděna dle stejných legislativních předpisů a postupů jako při ověřování vyluhovatelnosti po 28 dnech zrání solidifikátu, tzn. v souladu s vyhláškou č. 294/2005 Sb.



Obrázek 3.: Vyluhovatelnost – rozpuštěné látky NO 160303



Obrázek 4.: Vyluhovatelnost – sířany NO 120114

Grafy na obr. č. 3 a 4 zobrazují dva vybrané kritické ukazatele vyluhovatelnosti zástupců solidifikátů obou odpadů. Z grafů je zřejmé, že z hlediska trvanlivosti solidifikátu nedocházelo u sledovaných ukazatelů k jeho degradaci a množství kontaminantů vyluhovaných z matrice solidifikátu bylo nižší než po 28 dnech zrání solidifikátu.

Z hlediska technologického prověření solidifikátu jako stavebního výrobku – zkoušení dle nařízení vlády č. 163/2002 Sb. – byly dle vytvořené metodiky posuzovány takové vlastnosti, které jsou požadovány pro udělení stavebně technického osvědčení, přičemž tyto požadavky jsou jasně definovány v technických návodech příslušejících jednotlivým vybraným aplikacím solidifikátu, kterými se stanoví technické požadavky na vybrané stavební výrobky. Na základě vybraných budoucích aplikací solidifikátu byly následně vybrány příslušné technické návody, v nichž jsou stanoveny požadavky a zkušební postupy pro danou budoucí aplikaci solidifikátu. V tabulce níže (Tab. č. 1) jsou uvedeny vybrané technické návody, dle kterých byly vybrané solidifikáty posuzovány.

Tabulka 1.: Vybrané technické návody

Název výrobkové skupiny	Číslo technického návodu
Zpevněný zásypový materiál – ZZM	09.13.01
Granulát pro kolejové lože a obslužné komunikace báňských provozů	09.14.01
Granulát a aditivovaný granulát do výsypek povrchových dolů pro násypy a zásypy při zahlazování důlní činnosti	09.14.02

Z hlediska ekologické vhodnosti bylo jako optimální prověření receptur zvoleno zkoušení solidifikátu v souladu s vyhláškou č. 294/2005 Sb. pro posouzení možnosti využití solidifikátu na povrchu terénu, kdy jsou solidifikáty podrobeny zkouškám ekotoxikologickým a zkoušce stanovení obsahu škodlivin v sušině.

Při zkoušení dle nařízení vlády č. 163/2002 z výsledků zkoušek vyplynulo, že obě solidifikační receptury splnily limitní hodnoty (v případě, že jsou stanoveny) vymezené v technických předpisech, které uvádějí vybrané technické návody.

3. Poloprovozní ověření přípravy solidifikátu

Následně byly tyto vybrané receptury poloprovozně ověřeny na vyvinuté technologické lince. Solidifikáty byly opět podrobeny základnímu prověření receptur a následně zkouškám pro ověření vlivu na životní prostředí. Z hlediska technologické vhodnosti receptur pro poloprovozní solidifikaci na solidifikační lince se prokázalo, že obě receptury je možné na lince úspěšně solidifikovat. Rovněž možnost využití sbalkovacího talíře jako finální úpravy solidifikátu se prokázala jako vhodná. Solidifikaci na poloprovozní lince znázorňují obrázky č. 5 až 9.



Obrázek 5.: Nově modifikovaná technologická linka.



Obrázek 6.: Pohled do dvou vřetenového lopatkového mísiče skrz otevřený kryt homogenizátoru



Obrázek 7.: Přepad hotových sbalků ze sbalkovacího talíře do sběrné nádoby



Obrázek 8.: Pohled na sbalkování solidifikátu na sbalkovacím talíři



Obrázek 9.:Detail sbalků solidifikátu

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

Další krokem bylo z technologického hlediska ověřit možnost použití poloprovazně připravených sbalků solidifikátů pro výrobu betonových prefabrikátů a ověřit tak, že připravené sbalky bude možné z technologického hlediska využít také touto cestou – po dostatečném prověření vlastností těchto prefabrikovaných dílců dle příslušných platných norem. Za tímto účelem byly navrženy receptury pro beton s využitím připravených sbalků. Celkem byly navrženy dvě receptury, které jsou uvedeny v následující tabulce Tab. č. 2:

Tabulka 2.:

Složka	Jedn.	rec.1	rec. 2
Hutné kamenivo 1 – 4 mm	kg	670	730
Hutné kamenivo 4 – 8 mm	kg	300	-
Sbalky (4 – 8 mm)	m ³	0,5	0,72
CEM I 42,5 R	kg	375	350
plastifikátor	l	4	4
voda	l	187	175

Průběh přípravy laboratorních vzorků je zachycen na následujících obrázcích (Obr. č. 10 - 15:) a probíhal v souladu s normou ČSN EN 206–1 Beton–Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda.



Obrázek 10.: Vstupní suroviny



Obrázek 11.: Homogenizace suché směsi



Obrázek 12.: Laboratorní vzorek betonu před odformováním



Obrázek 13.: Odformované zkušební vzorky

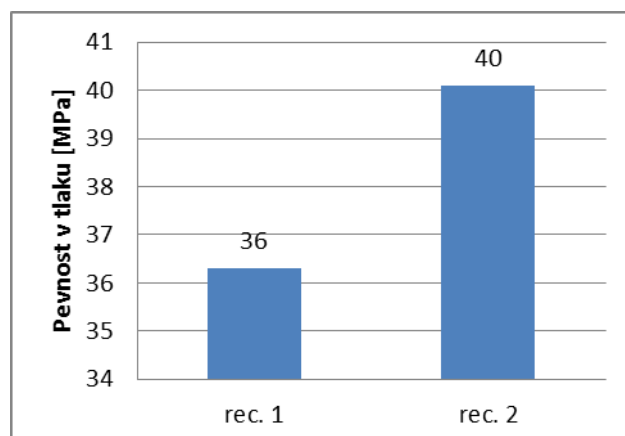


Obrázek 14.: Zkušební vzorek betonu v lisu pro zkoušku pevnosti v tlaku prostém



Obrázek 15.: Zkušební vzorky po zkoušce pevnosti v tlaku prostém

Následně po dvaceti osmi denním zrání vzorků ve vlhkostní komoře byly vzorky odformovány a podrobeny zkoušce vyluhovatelnosti (dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.) a pevnosti v tlaku prostém. Dle výsledků zkoušky vyluhovatelnosti vyhověly obě receptury limitům daných první výluhovou třídou dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. Výsledky zkoušky pevnosti v tlaku prostém jsou zobrazeny na následujícím grafu (Obr. č. 16).



Obrázek 16.: Výsledky zkoušky pevnosti v tlaku prostém

Pro efektivní využití odpadů se vyžaduje jejich úprava do takové podoby, aby z technologického hlediska splnily všechny požadavky pro jejich specifické použití. Pro ověření možnosti použití solidifikátů z technologického hlediska v reálném provozu – např. zda se solidifikát jako kamenivo nebude v průmyslové míchačce příliš drtit atd., byla ověřená receptura využita pro přípravu betonových prefabrikátů. Výstupy z přípravy prefabrikátů jsou zachyceny na následujících fotografiích (Obr. č. 17 – 18).



Obrázek 17.: Betonová dlaždice – řez.



Obrázek 18.: Betonové prefabrikáty vyrobené s použitím granulovaného kameniva

4. Závěr

Z prvotních aplikací solidifikátu plyne, že solidifikáty z hlediska technologického dosahují takových vlastností, které umožní jejich další využití. Velmi důležitou podmínkou jejich využití však vždy bude sledování ekologických vlastností solidifikátu, aby bylo zaručeno, že původní kontaminanty jsou v matrici solidifikátu dostatečně fixovány a nedojde k jejich uvolnění do okolního prostředí. Bude tedy nutné pečlivě sledovat vlastnosti a kvalitu odpadů, které budou na lince

solidifikovány a dodržovat ověřenou recepturu a prověřený technologický postup solidifikace na technologické lince.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“

Literatura

- [1] KAFKA, Z.; PUNČOCHÁŘOVÁ, J.: Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech. In 12th Regional central European conference IUAPPA and 4th International conference on environmental impact assessment. 2000. VSCHT, Praha.
- [2] BEDNÁŘÍK, V.; VONDRUŠKA, M.: Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí popílku z fluidního spalování. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Fakulta technologická. 2002.
- [3] SPENCE, R. D.; SHI, C.: Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed waste. Boca Raton, FL 33431: CRC PRESS, 2005. 356 s. 1-56670-444-8.
- [4] MALVIYA, R.; CHAUDHARY, R.: Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, Journal of Hazardous Materials 137. 2006, pp.267-276.

Kontakt

Ing. Božena DOHNÁLKOVÁ, Ph.D., tel: 00420 541 147 157, e-mail: dohnalkova.b@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. Jakub HODUL, tel: 00420 541 147 530, e-mail: hodul.j@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Prof. Ing. Rostislav DROCHYTKA, CSc., MBA, tel: 00420 541 147 501, e-mail: Drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

FLUIDNÍ POPÍLEK V TECHNOLOGII AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU

FLUIDIZED BED COMBUSTION FLY ASH IN AUTOCLAVED AERATED CONCRETE TECHNOLOGY

**Rostislav Drochytka, Ester Helanová,
Ján Fleischhacker**

Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně,

Anotace:

Změna způsobu spalování z vysokoteplotního na fluidní má za následek zcela rozdílné vlastnosti produkovaného popílku a využití fluidních popílků je tak v technologii autoklávovaného pórobetonu omezené. Tento článek hodnotí vliv příměsi popílku z fluidního spalování uhlí na fyzikálně mechanické vlastnosti a mikrostrukturu pórobetonu na bázi vysokoteplotních popílků.

Annotation:

Changing the way of combustion from high-temperature to fluidized bed combustion results in very different properties of produced fly ashes. This paper assesses the influence of admixture of fly ash from fluidized bed combustion on physical and mechanical properties and microstructure of aerated concrete based on high-temperature fly ash.

Klíčová slova: Pórobeton, popílek, tobermorit, katoit, kalciumhydrosilikáty.

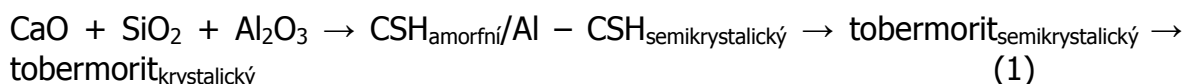
Keywords: Autoclaved aerated concrete, fly ash, tobermorite, katoite, calcium hydro silicates.

1. Úvod

Pochopení vzniku CSH fází za normálních i hydrotermálních podmínek je důležitou součástí výroby všech materiálů na křemičité a silikátové bázi. Využívání alternativních druhotných surovin z průmyslové výroby je vhodné jak z ekonomického, tak i ekologického hlediska.

V systému C-A-S-H, při dodržení vhodného molárního poměru C/S (0,8 ~ 1,0), v prostředí nasycené vodní páry o teplotě 180 – 220 °C a tomu odpovídajícímu tlaku, vzniká požadovaný minerál tobermorit $C_5S_6H_5$, který se vyznačuje svou vysokou pevností.

Vznik tohoto minerálu lze popsat dle rovnice [1] [2] [3] [4]:



Substituci hliníku a vznik semikrystalické fáze způsobuje přítomnost hliníku v popílcích. Takto vzniká tobermorit v systému C-A-S-H těmito dvěma cestami:

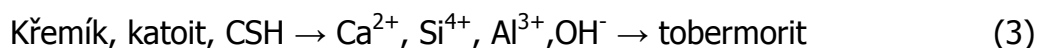
1. Přeměna gel – tobermorit

První způsob je přímou reakcí hydroxidu vápenatého a oxidu křemičitého za tvorby CSH, který krystalizuje na tobermorit. Jedná se o proměnu mezi pevnými fázemi, kdy vlivem přesycení roztoku vznikají semikrystaly tobermoritu z CSH gelu, které postupně rekrystalizují na krystalický tobermorit.



2. Přes tvorbu katoitu

Tobermorit krystalizuje reakcí iontů v roztoku. V důsledku rané tvorby CSH produktů je zpomalené rozpouštění křemíku a reakcí hliníku a hydroxidu vápenatého vzniká katoit. V průběhu reakce dochází k rozpadu katoitu a tobermorit krystalizuje z roztoku.



Hliník nejenže mění podstatu vzniku CSH fází, ale také urychluje počátek jejich krystalizace, potlačuje přeměnu tobermoritu na xonotlit, ale v konečném důsledku také snižuje množství vytvořeného tobermoritu a mění tvar jeho krystalů. [2] [4] [6] [7] [8] [9] [10] [11] [12]

Křemičitany také výrazně ovlivňují vznik těchto fází. Zejména tak jemnost mletí a mineralogický charakter SiO_2 . Amorfní křemičitany svou vysokou rozpustností vytváří CSH gely bohaté na křemík, ty se vyznačují dlouhými řetězci a tím obtížně

krystalizují. Naopak krystalické křemičitany vytvářejí CSH gely bohaté na vápník, mají krátké řetězce a ochotně dále krystalizují na tobermorit. [5] [6] [12]

Za důležitý je považován také vliv síranů na vznik CSH fází. Mají vysokou rozpustnost, tím rychleji nasycují roztok, což má za následek pozvolný průběh reakce. Mohou přímo substituovat do CSH gelů dle:



Tímto vytváří SO_3 – substituovaný CSH (I), který je schopný pojmout 1,5 ~ 7 % těchto iontů. Následkem je urychlení krystalizace gelu na tobermorit, ale také i poškození tvaru jeho krystalů. [13]

2. Postup práce a výsledky

2.1. Zkušební tělesa

V rámci experimentu byly připraveny vzorky pórobetonu s různým podílem fluidního popílku ve směsi. Křemičitou složku tvořil spolu s fluidním popílkem i popílek vysokoteplotní. Jejich chemické složení je uvedeno v Tab. 1. Jako maltovinná složka bylo použito měkce pálené vápno, byl také použit energosádrovec jako pomocná surovina a hliníkový prášek pro nakypření směsi. Celkem byly zhotoveny tři sady zkušebních těles s 0%, 13% a 23% podílem fluidního popílku z celkové hmotnosti křemičitých surovin ve směsi.

Tabulka 1.: Chemické složení použitých popílků

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Vysokoteplotní	52,50	26,50	6,05	0,05	1,38	0,94	1,69	0,32
Fluidní	34,99	17,74	6,27	7,92	23,70	1,03	1,22	0,43

Pro posouzení vlivu množství náhrady vysokoteplotního popílku popílkem z fluidního spalování na mechanické vlastnosti byly zhotoveny vzorky ve tvaru krychle o hraně 100 mm. Zkušební sada se skládá z těles odebraných ze tří vrstev ve směru nárůstu hmoty. Vzorky byly vysušeny v sušárně při teplotě ± 60 °C do konstantní vlhkosti, následně se stanovila objemová hmotnost, pevnost v tlaku a v tahu za ohybu pórobetonu a byla také provedena analýza mikrostruktury.

2.2. Fyzikálně mechanické vlastnosti

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku a tahu za ohybu pórobetonu s diferenciovaným obsahem fluidního popílku.

Tabulka 2.: Hodnoty objemových hmotností a pevností pórobetonů s různým obsahem popílku z fluidního spalování (ve směru růstu hmoty ↑)

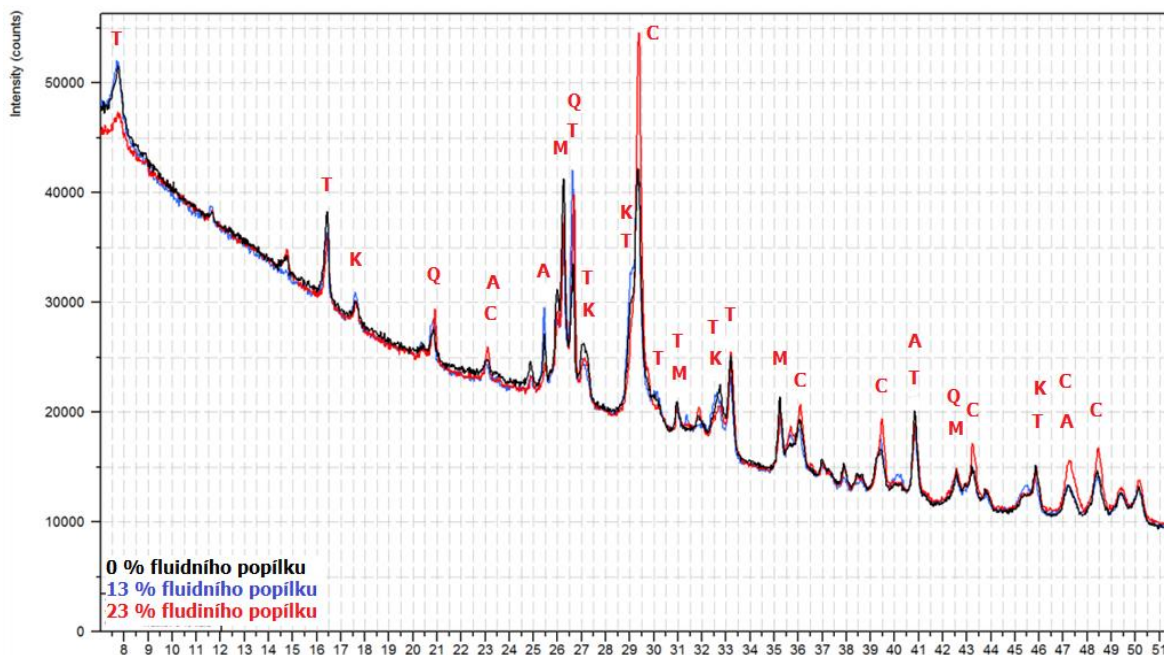
Vlastnost pórobetonu		Vzorek			
		0 % fluidního popílku	13 % fluidního popílku	23 % fluidního popílku	
Objemová hmotnost v suchém stavu [kg.m ⁻³]	↑	ρ_3	510	490	480
		ρ_2	525	515	495
		ρ_1	555	520	505
Pevnost v tlaku [MPa]	↑	f_{c3v}	2,85	2,60	2,55
		f_{c2v}	3,00	2,95	3,00
		f_{c1v}	3,35	3,50	3,25
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	↑	f_{ct3}	0,91	0,81	0,79
		f_{ct2}	1,00	0,85	0,82
		f_{ct1}	1,22	1,07	1,03

Při porovnání výsledků fyzikálně mechanických vlastností pórobetonu s různým procentuálním zastoupením fluidního popílku lze pozorovat pokles hodnot pevností v tlaku a tahu za ohybu. Tento jev můžeme vysvětlit nižší kvalitou popílků z fluidního spalování uhlí, a to zejména se zřetelem na obsah a formu SiO₂. Naopak u objemové hmotnosti docházelo s rostoucím podílem fluidního popílku ke snižování jeho hodnot, což je bezesporu pozitivním jevem, vzhledem k tepelně izolačním vlastnostem pórobetonu.

2.2. Analýza mikrostruktury pórobetonu

Pro stanovení mineralogického složení pórobetonu s různým podílem fluidního popílku v surovinové směsi byla provedena RTG analýza vzorků. Porovnání RTG difraktogramů je znázorněno na Obrázku 1.

Dále byl pórobeton podroben analýze mikrostruktury REM mikroskopem. Snímky jednotlivých vzorků jsou uvedeny na Obrázku 2 – 4.

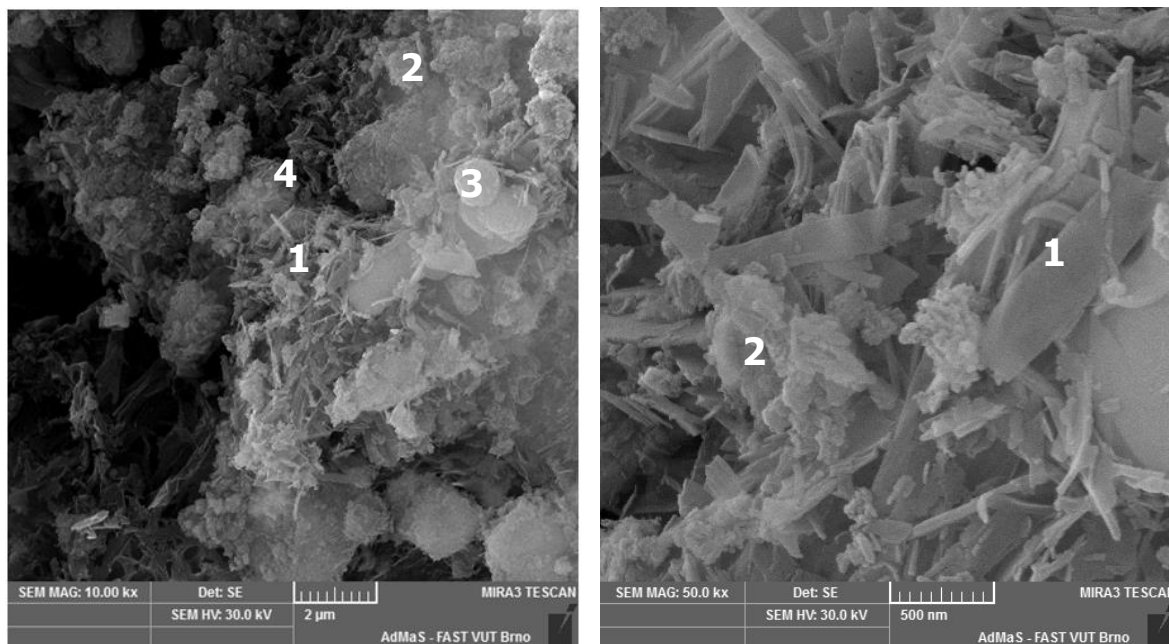


Obrázek 1.: RTG difraktogramy pórobetonu s různým podílem fluidního popílku
T – tobermorit, K – katoit, Q – β -křemen, A – anhydrit, M – mullit, C - kalcit

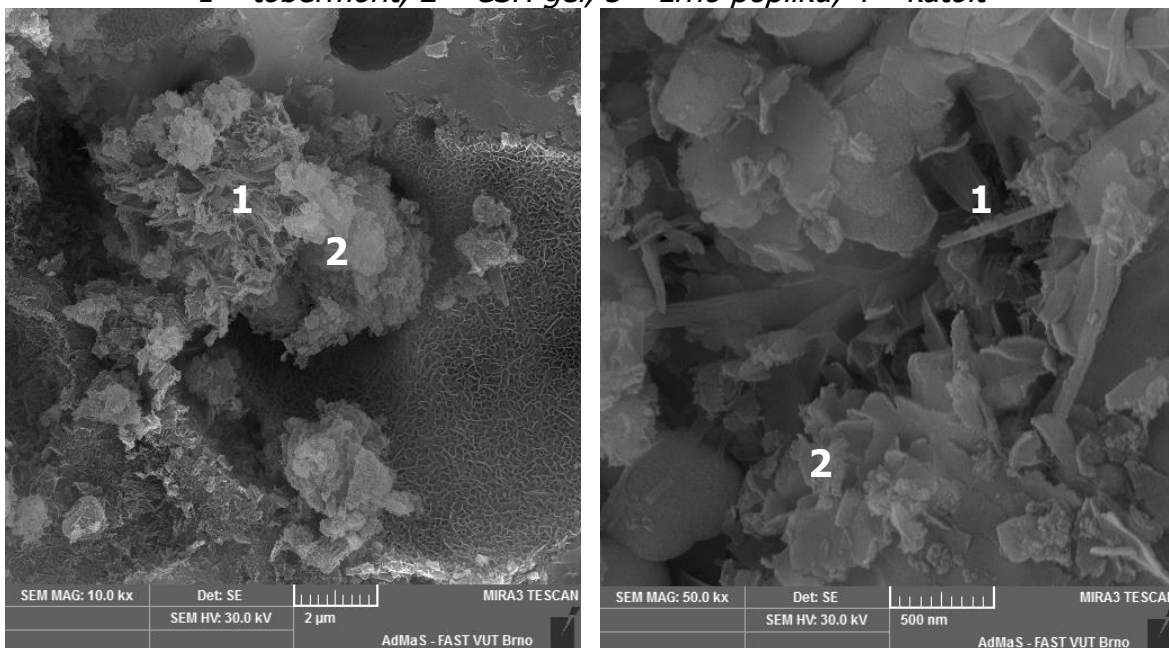
Na základě výsledků RTG analýz lze pozorovat trend snižování intenzity píků příslušných tobermoritu spolu s rostoucím podílem fluidního popílku. Při porovnání chemického složení popílků (Tabulka 1) je patrný značný rozdíl v obsahu SiO_2 u popílků, a to přibližně o 20 %. Rozhodujícím aspektem je také charakter SiO_2 v popílcích, který je u vysokoteplotního amorfního, tím je vysoce reaktivní a intenzita píků tobermoritu je vyšší, lze tedy předpokládat, že křemík obsažený ve fluidních popílcích je málo reaktivní a nezúčastňuje se v plné míře na tvorbě CSH fází. RTG analýza potvrdila přítomnost katoitu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Vznik katoitu pozitivně ovlivňuje krystalizaci tobermoritu, tento efekt je přímo úměrný množství hliníku ve směsi.

13. – 15. 5. 2015

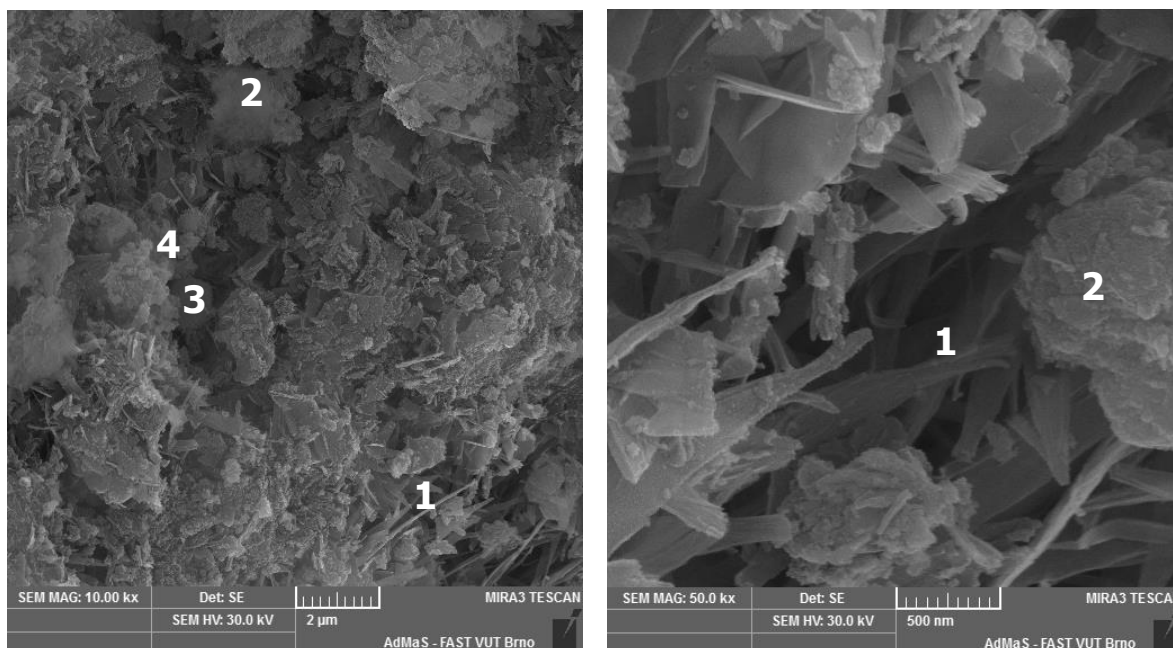
Fakulta stavební VUT v Brně, Veverčí 95, Brno



*Obrázek 2.: REM snímky pórobetonu s 0% podílem fluidního popílku
1 – tobermorit, 2 – CSH gel, 3 – zrno popílku, 4 – katoit*



*Obrázek 3.: REM snímky pórobetonu s 13% podílem fluidního popílku
1 – tobermorit, 2 – CSH gel*



*Obrázek 4.: REM snímky pórobetonu s 23% podílem fluidního popílku
1 – tobermorit, 2 – CSH gel, 3 – zrno popílku, 4 – katoit*

Snímky z REM mikroskopu ukazují, že všechny vzorky mají kvalitní mikrostrukturu tvořenou převážně dobře vyvinutými jehlicovitými krystaly tobermoritu, které jsou mezi sebe dobře prorostlé a tvoří pevnou kostru pórobetonu. Morfologie jeho krystalů je u všech vzorků srovnatelná, v tomto případě se tedy nepotvrdilo tvrzení autorů [13] o poškození krystalů tobermoritu při zvýšeném množství síranů v surovinové směsi. U pórobetonu s 0% a 23% příměsí fluidního popílku (Obrázek 2, Obrázek 4) byla pozorována také nevyužitá zrna popílku a v malé míře izometrické krystaly katoitu. Ve všech vzorcích byl obsažen také CSH gel.

3. Závěr

Vysokoteplotní popílek je charakterizován vyšším obsahem oxidu křemičitého, který je hlavně v amorfni fázi. Proto jsou vysokoteplotní popílků kvalitnější a v technologii pórobetonu lépe použitelné. Fluidní popílků obsahují méně oxidu křemičitého a také vysoký obsah oxidu vápenatého a sírany. Při ověřování vlivu fluidních popílků bylo zjištěno, že jejich vyšší podíl v surovinové směsi je méně vhodný, zhoršují totiž mechanické vlastnosti. Pozitivní vliv však mají na objemovou hmotnost, potažmo na tepelně izolační vlastnosti pórobetonu. Dále jsou používány i jako částečná náhrada vápna, pro zlepšení reologie čerstvé směsi, urychlování tuhnutí před řezáním, nižší cenu atd. Při pozorování mikrostruktury nebyl sledován vliv fluidních popílků na morfologii krystalů tobermoritu, jeho zastoupení s obsahem fluidního popílku v surovinové směsi pórobetonu klesalo.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I" a projektu FAST-J-15-2680 "Zvýšení užitných vlastností pórobetonu úpravou autoklávovacího režimu" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Literatura

- [1] BRANDŠTETR J., ŠAUMAN Z., Teorie struktury stavebních látek, druhé přepracované vydání Brno: VUT, 1979, 258 s.
- [2] SHAW S., CLARK S.M., HENDERSON C.M.B., Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermoritu ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study, *Chemical Geology* 167, 2000, pp. 129 - 140.
- [3] HOUSTON J.H., MAXWELL R.S., CARROLL S.A., Transformation of meta-stable calcium silica hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions* v.10, 2009, 1.
- [4] MATSUI K., KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., SATO M., In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research* 41, 2011, pp. 510 - 519.
- [5] MOSTAFA N.Y., EL-HEMALY S.A.S., AL-WAKEEL E.I., EL-KORASHY S.A., BROWN P.W., Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 31, 2001, pp. 905 – 911.
- [6] KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., MATSUI K., SATO M., Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2011, pp. 2066-2074.
- [7] NOCUŃ-WCZELIK W., Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions, *Cement and Concrete Research* 27, 1997, pp. 83-92.
- [8] MOSTAFA N.Y., SHALTOU A.A., OMAR H., ABO-EL-ENEIN S.A., Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites, *Journal of Alloys and Compounds* 467, 2009, pp. 332 – 337.
- [9] KLIMESH D.S., RAY A., Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnets formation during autoclaving, *Cement and Concrete Research* 28, 1998, pp. 1317 – 1323.
- [10] NARAYANAN N., RAMAMURTHY K., Microstructural investigation on aerated concrete, *Cement and Concrete Research* 30, 2000, pp. 457 – 464.
- [11] LUKE K., Phase studies of puzzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C, *Cement and Concrete research* 34, 2004, 1725 – 1732.

[12] ETZOLD M.A., MCDONALD P.J., ROUTH A.F., Growth of sheets in 3D confinements – a model for the C-S-H meso structure, Cement and Concrete Research 63, 2014, pp. 137 – 142.

[13] BALTAKIS K., SIAUCIUNAS R., Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process, Cement and Concrete Research 40, 2010, pp. 376 - 383.

Kontakt

Prof. Ing. Rostislav DROCHYTKA, CSc., MBA, tel: 00420 541 147 500, e-mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veverí 95, 602 00 Brno.

Ing. Ester HELANOVÁ, tel: 00420 541 147 525, e-mail: helanova.e@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veverí 95, 602 00 Brno.

Bc. Ján FLEISCHHACKER, tel: 00421 915 619 641, e-mail: FleischhackerJ@study.fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veverí 95, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

FLUIDNÍ POPÍLEK JAKO DÍLČÍ NÁHRADA KARBONÁTOVÉ SROVINOVÉ BÁZE PRO VÝROBU PORTLANDSKÉHO CEMENTU

FLUIDISED ASH AS A PARTIAL SUBSTITUTION OF RAW MATERIAL BASE CARBONATE COMPONENT FOR PORTLAND CEMENT PRODUCTION

**Fridrichová Marcela, Kulísek Karel, DVOŘÁK Karel,
Magrla Radek**

FAST VUT Brno

Anotace:

Článek se zabývá přípravou portlandských cementů ze surovinové moučky se sníženým obsahem vápence, nositelem karbonátové složky. Tato je substituována fluidním popílkem. Vybrané surovinové báze byly podrobeny poloprovoznímu výpalu v modelové rotační peci. U vyrobených slinků, resp. cementů bylo sledováno mineralogické složení a byly provedeny zkoušky základních technologických vlastností.

Annotation:

The article deals with preparation of Portland cements from raw material powder with reduced content of gypsum, a carrier of the carbonated component. This component is replaced with fluidised fly ash. The selected raw material bases underwent pilot burnouts in model rotary furnace. With produced clinkers or cements respectively their mineralogical composition was monitored and basic properties tested.

Klíčová slova: portlandský cement, fluidní popílek, emise CO₂

Key words: Portland cement, fluidised fly ash, CO₂ emissions

1. Úvod

Portlandský cement je v dnešní době celosvětově nejrozšířenějším hydraulickým pojivem. S jeho výrobou je však spojená poměrně značná produkce CO₂. Cementářský průmysl je tedy značným producentem tohoto skleníkového plynu[1]. Vzhledem ke Kyotskému protoklu a dalším dokumentům řešícím omezení produkce skleníkových plynu je nutné nalézt cesty, jež povedou ke snížení produkce tohoto skleníkového plynu.

Fluidní popílek je mimo jiné nositelem Ca iontů potřebných k tvorbě slinkových minerálů, avšak vázaných ve formě bezvodého síranu vápenatého[2,5].

Příspěvek se zabývá dílčí náhradou karbonátové složky v surovinové moučce fluidním popílkem. V dřívějších etapách byl realizován úvodní návrh surovinové směsi na bázi vápence a fluidního popílku, který byl dále upřesňován. Dále byly provedeny studie chování anhydritu z fluidního popílku během výpalu, vliv pálicího režimu na složení a následné vlastnosti slinků, resp. cementů z nich připravených. Byla realizována optimalizace laboratorního výpalu portlandského slinku.

Cílem této práce byla realizace poloprovozního výpalu, vybraných modelových slinků v modelové rotační peci, pozorování mineralogického složení a sledování základních technologických vlastností připravených cementů. Práce navazují na výsledky dosažených v předchozích částech výzkumného řešení.

2. Materiál a metodika

V předchozích etapách byly navrženy tři skladby surovin. Tyto byly realizovány vždy ve dvou variantách, jedné s využitím fluidního popílku ložového a druhé s využitím fluidního popílku filtrového.

První z návrhů surovinové směsi respektoval základní požadavek na co nejnižší obsah vápence s přihlédnutím k obvyklým proporcím mezi C₃A a C₄AF a byl převzat z předchozích etap řešení. Druhý návrh vyšel z požadavku na takovou skladbu surovinové směsi, jejímž výpalem se získá slinek obvyklého mineralogického složení. Třetí návrh byl stejně jako návrh první orientován na minimalizaci obsahu vápence v surovinové směsi, ovšem bez ohledu na běžné proporce mezi C₃A a C₄AF.

Na základě výsledků, získaných v předchozí části, byly pro poloprovozní zkoušky na modelové rotační peci vybrány dva návrhy surovinového složení, a to vzorek S6 a vzorek S8. Dle nich připravené slinky, resp. cementy, se totiž vyznačovaly nejen přijatelnými technologickými vlastnostmi, ale i vysokým podílem popílku v surovinové směsi, příznivě ovlivňujícím konečnou výši emisí CO₂. Jejich významným nedostatkem však byl vysoký podíl C₃A ve slinku, který při obvyklé 5% dávce sádrovce jako regulátoru tuhnutí může vyvolat objemovou nestálost z nich připravených cementů. Aby se tomuto negativnímu projevu zabránilo, bylo pro přípravu cementů z vypálených slinků navrženo zvýšené dávkování sádrovce.

Obě surovinové směsi byly poloprovozně vypáleny na laboratorní modelové rotační peci režimem: postupný posun materiálu do žárového pásma s teplotou 1450-

1500°C, setrvání v žárovém pásmu 5 až 10 minut, celková doba průchodu pecí cca 1,5 hodiny.

Po stanovení fázového složení byly ze slinků semletím v laboratorním kulovém mlýně na měrný povrch 440 m².kg⁻¹ připraveny cementy. Vzhledem ke zvýšenému obsahu C₃A bylo oproti běžným hodnotám dávkování sádrovce jako regulátoru tuhnutí modifikováno, a to na tři různé hodnoty: 5, 7 a 9%, dále značení vzorků S6/5, S6/7, S6/9, S8/5, S8/7, S8/9. Takto připravené vzorky cementů byly v dalším podrobeny technologickým zkouškám.

2.2 Fázové složení vypálených slinků

Stanovení fázového složení slinků, poloprovozně vypálených v modelové rotační peci, bylo uskutečněno metodou mikroskopické bodové integrace, viz tab. 1.

Tabulka 1: Fázové složení slinků z poloprovozního výpalu

Fázové složení [%]	Označení vzorku	
	S6	S8
C3S	53,0	45,0
C2S	22,0	33,1
C3A	17,2	17,8
C4AF	2,4	2,0
Cvol	0,4	2,1

Složení poloprovozně vypáleného slinku S6 se sice výrazně odlišovalo od mineralogické skladby slinků S6 vypálených laboratorně, bylo však dosti podobné složení vypočtenému postupem dle Boguea z návrhu surovinové směsi. Z toho plyne, že v tomto případě proběhnul výpal podstatně lépe než laboratorní výpaly v superkantalové peci.

Ve srovnání se všemi laboratorními výpaly se fázové složení poloprovozně vypáleného slinku S8 významně lišilo především poměrem mezi množstvím alitu a belitu, i když suma obou kalciumsilikátů zůstala přibližně stejná. V důsledku nedokonaného taveninového slinování totiž poloprovozně vypálený slinek obsahoval na úkor obsahu alitu více belitu a nesloučené volné vápno.

2.3 Technologické vlastnosti cementů

Technologické vlastnosti cementů, připravených výpalem v rotační peci, uvádí tab. 2 a 3.

Tabulka 2: Technologické vlastnosti cementů z poloprovozního výpalu

Sledovaná vlastnost	Označení vzorku					
	S6/5	S6/7	S6/9	S8/5	S8/7	S8/9
Měrný povrch Blaine [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$]	438	438	438	439	439	439
Tuhnutí						
Normální konzistence [%]	35,5	32,5	31	37	37	34,5
Počátek [h:min]	1:36	1:55	1:55	0:46	1:08	2:36
Doba [h:min]	2:02	3:10	3:05	0:57	4:00	3:45
Objemová stálost LeChat [mm]	5	5	3	4	0,5	1

Tab. 3: Pevnosti cementů z poloprovozního výpalu

Pevnosti [MPa]	Označení vzorku					
	S6/5	S6/7	S6/9	S8/5	S8/7	S8/9
V tlaku						
2 dny	19,3	21,5	22,6	16,9	19,1	19,7
7 dnů	40,8	37,6	39,9	34,8	38,0	36,2
28 dnů	51,4	50,1	55,0	43,4	51,1	49,2
V tahu za ohybu						
2dny	4,1	4,6	4,4	3,9	3,9	4,3
7dnů	5,3	5,9	5,9	5,1	6,0	5,9
28 dnů	6,8	7,3	7,7	6,8	7,2	7,7

Vzhledem k nepatrně vyššímu obsahu C_3A a přítomnosti většího množství volného vápna vykázaly cementy řady S8 větší hodnotu vodního součinitele než vzorky řady S6. Vliv zvětšujícího se přídavku sádrovce se u obou vzorků projevilo snížením hodnoty vodního součinitele z důvodu snížení celkového obsahu slinkových minerálů, vyžadujících nejen vodu smáčecí, ale i hydratační. Závěry ze stanovení počátku a doby tuhnutí jsou nejednoznačné, zdá se, že jsou kromě jiného zatíženy subjektivní chybou měření.

Zvýšená dávka sádrovce se pozitivně projevila na zlepšení objemové stálosti cementů. Důvodem je vyvázání většího množství C_3A do ettringitu, primárně vznikajícího během stádia tuhnutí cementové pasty, a tedy před konečnou konsolidací struktury zatvrdlého cementového kamene.

Pevnosti všech zkoušených vzorků cementů byly dobré, přičemž lepší výsledky poskytl vzorek S6 s vyšším obsahem alitu. Absolutní hodnoty mj. korespondovaly s výsledky pevnostních zkoušek cementů, připravených z laboratorně vypálených slinků.

3. Závěr

Lze konstatovat, že při snaze snižovat emisí CO₂ při výpalu portlandského slinku lze jít cestou dílčí náhrady vápence fluidním popílkem. Je však nezbytné brát v úvahu specifické vlastností fluidního popílku.

Ve fluidních popílcích je převážná část CaO vázána v bezvodném síranu vápenatém. Během výpalu se rozkládá, přičemž vzniklé vápenaté ionty se podílejí při tvorbě slinkových minerálů. Avšak při nedostatečném sycením surovinové báze vápnem, vznikají i při ostrých pálících režimech přednostně níževápenaté minerály, belit a také Kleinův komplex. Jeho důsledkem může dojít ke změně vlastností připravovaného slinku.

S rozkladem bezvodého síranu vápenatého ve fluidním popílkem je zvýšení množství síranových iontů v pecní atmosféře. Tatu skutečnost by mohla mít za následek ovlivnění kinetiky i morfologie vznikajících slinkových minerálů. Tento jev by mohl být eliminován používáním pecního systému s bypassem pro odtah chloridových a síranových odprašků

Dílčí substituce karbonátové složky surovinové moučky fluidním popílkem je vzhledem k chemicko mineralogickému složení vstupních bází i výsledného produktu reálná. Může vést až ke snížení emisí CO₂ o 10%. K dořešení pak zůstávají otázky provozně technologického rázu, které by bylo třeba vyřešit v každé cementárně individuálně vzhledem ke konkrétním specifikacím pecní linky dané cementárny.

Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I" a projektu FAST-J-14-2515.

Literatura

- [1] TAYLOR, H.F.W. Cement chemistry. London : ThomasTelford, 1997. ISBN: 0-7277-2592-0.
- [2] MEYER, C., BAXTER, S.: Use of recycled glass and fly ash for precast concrete, Final Report to New York State Energy Research and Development Authority, Rep. 98–18, Albany, NY, Oct. 1998
- [3] POON, C.S., KOU, S.C., LAM, L., LIN, Z.S., Activation of Fly Ash/Cement Systems Using Calcium Sulfate Anhydrite (CaSO₄), Cement and Concrete Research
- [4] GAZDIČ, D.; Slag-Sulphate Binder Preparation. Advanced Materials Research. 2013. 2013(818). p. 68 - 71. ISSN 1022-6680
- [5] Keppert, M., Reiterman, P., Pavlík, Z., Pavlíková, M., Jerman, M. Černý, R.: Municipal solid waste incineration ashes and their potential for partial replacement

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

of Portland cement and fine aggregates in concrete. Cement Wapno Beton. 2010, vol. 15/77, no. 4, p. 187-193. ISSN 1425-8129.

Kontakt

Ing. Radek MAGRLA, tel: 541148225; email:magrla.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETIKÝCH PRODUKTŮ JAKO SUROVIN PRO HYDROTHERMÁLNÍ REAKCE

POSSIBILITIES OF USING ENERGY BY-PRODUCTS AS RAW MATERIALS FOR HYDROTHERMAL REACTION

Lucie Galvánková

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

Anotace:

Příspěvek se zabývá hydrotermálním zpracováním popílků z vysokoteplotního spalování uhlí, kdy při vhodné alkalické aktivaci vznikají nové, převážně zeolitické fáze. Výsledky hydrotermální syntézy závisí na řadě faktorů, přičemž byly zkoumány vlivy jako teplota reakce, poměr roztok/popílek a volba druhu alkalického aktivátoru.

Annotation:

This contribution deals with hydrothermal treatment of proper alkali activated coal fly ash. Thanks to this alkali activation we can obtain new, mainly zeolitic phases. The results of hydrothermal synthesis are influenced by many factors, while temperature of reaction, solution/fly ash ratio and different types of alkali activators were examined.

Klíčová slova: *Vysokoteplotní popílek, hydrotermální reakce, zeolity, alkalický aktivátor.*

Keywords: *Coal fly ash, hydrothermal reaction, zeolites, alkali activator.*

1. Úvod do problematiky

Energetické nároky naší společnosti rok od roku narůstají a s tím narůstají i nároky na zpracování vedlejších energetických surovin, vzniklých při spalování uhlí. Jedním z nejdůležitějších vedlejších energetických produktů je popílek, a to jak z vysokoteplotního tak i z fluidního spalování uhlí. Díky svému složení mohou popílků, především vysokoteplotní, sloužit jako prekurzor pro hydrotermální přípravu zeolitů. Zeolity jsou mikroporézní krystalické aluminosilikáty s jedinečnou strukturou. Používají se jako selektivní adsorbenty, výborné iontoměniče a pevné katalyzátory s velkým měrným povrchem.

Hydrotermální syntéza je definována jako syntéza probíhající v uzavřeném systému, kdy dochází k reakci výchozích látek v prostředí vodného roztoku za teplot vyšších než laboratorních a tlaku větším než 1 MPa. Díky těmto podmínkám dochází ke zvýšení rozpustnosti výchozích látek, a tedy ke zvýšení jejich reaktivity.

Jak už bylo řečeno, syntetické zeolity mohou být připraveny z vysokoteplotních popílků, a to pomocí alkalické hydrotermální reakce. Lze připravit různé druhy zeolitů, které svou strukturou a složením odpovídají jak podmínkám přípravy, tak struktuře a složení popílků. Hydrotermální reakce jsou prováděné v autoklávu, do kterého je nalita směs popílku a roztoku zásady (NaOH, KOH). Složení výsledného materiálu závisí na druhu použité zásady a její koncentraci, poměru množství popílku k množství roztoku této zásady, teplotě, tlaku a době hydrotermální reakce.

2. Experimentální část

Jako výchozí surovina pro hydrotermální reakce byl zvolen popílek z vysokoteplotního spalování z elektrárny Počerady. Jako alkalické aktivátory byly vybrány hydroxid sodný a draselný. Byly zkoumány různé faktory ovlivňující průběh hydrotermálních procesů při stejné autoklávovací době 24 hodin. Mezi zkoumané vlivy patří teplota hydrotermální reakce, přičemž byly zvoleny dvě různé teploty, a to 160 °C (tlak 0,6 MPa) a 180 °C (tlak 1MPa). Dále byly voleny různé hodnoty poměru roztok/popílek (10 a 20 ml/g) a různé koncentrace alkalického aktivátoru (1M a 2M roztok). Fázové složení připravených vzorků bylo zjišťováno pomocí XRD analýzy.

2.1. Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí NaOH

Při použití 1M roztoku hydroxidu sodného jako alkalického aktivátoru byl zkoumán vliv rozdílné teplot hydrotermální reakce a různé poměry roztok/popílek. Výsledky z XRD analýzy čtyř připravených vzorků je zobrazeno v tabulce 1, přičemž

označení vzorků odpovídá použitým podmínkám a písmeno B značí koncentraci alkalického aktivátoru odpovídající $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Z výsledků je patrné, že vznikají dva hlavní zeolity, a to zeolit Na-P1 a analcim. V menší míře dále vzniká draselný zeolit W. U vzorku B20_180_Na jsou navíc přítomné v malém množství zeolity gmelinit a carbobystrit.

Tabulka 1.: Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	B10_160_Na	B20_160_Na	B10_180_Na	B20_180_Na
Mullit	++	++	++	+
Křemen	+	+	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	+	+	+
Kalcit	+	+	-	-
Zeolit Na-P1	+	+	+	+
Zeolit W	+	+	+	+
Analcim	++	++	++	+++
Gmelinit	-	-	-	+
Carbobystrit	-	-	-	+
Amorfní fáze	+	+	+	+
pH	13,18	13,27	12,99	13,07

Z výsledků je patrné, že vznikají dva hlavní zeolity, a to zeolit Na-P1 a analcim. V menší míře dále vzniká draselný zeolit W. U vzorku B20_180_Na jsou navíc přítomné v malém množství zeolity gmelinit a carbobystrit.

Z obrázku 1 je patrné, že se zvyšující se teplotou a poměrem roztok/popílek se zvyšuje obsah analcimu. U vzorku B20_180_Na tvoří analcim hlavní fázi. Opačný trend lze pozorovat u zeolitu Na-P1, jehož množství se s přibývajícím teplotou a zvyšujícím se poměrem roztok/popílek snižuje. Obsah mullitu i křemene, fází přítomných v popílku, klesá se zvyšující se teplotou i poměrem roztok/popílek, přičemž křemen u vzorků připravených při 180 °C je už zcela rozpuštěný. Lze tedy konstatovat, že vyšší teplota společně s vyšší hodnotou poměru roztok/popílek výrazně přispívá k rozpouštění fází přítomných ve výchozím popílku, což napomáhá tvorbě zeolitů. Rovněž lze předpokládat, že železité a železnané složky, přítomné v popílku, se reakcí neúčastnily.

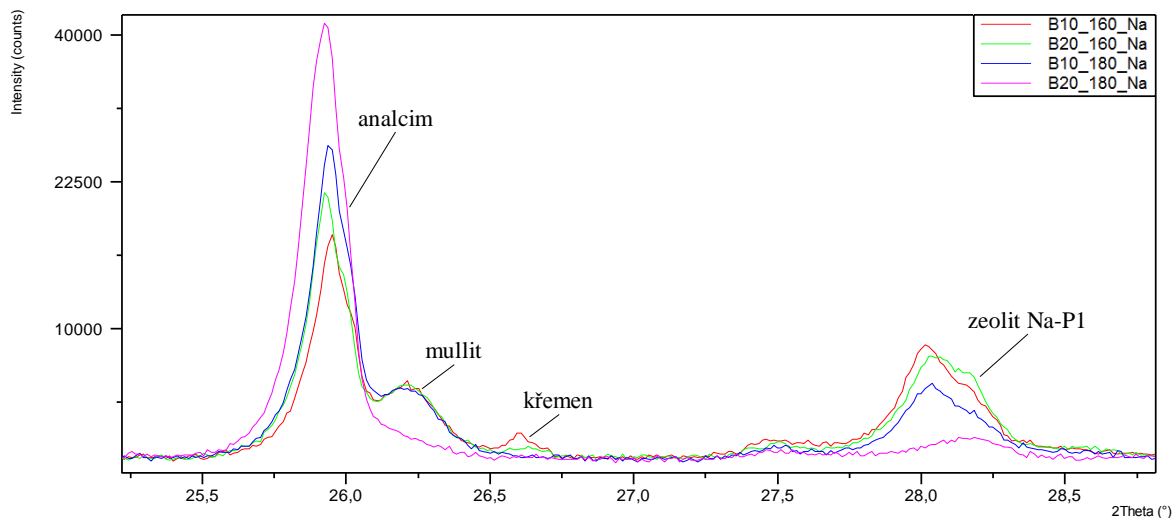
V druhé řadě byly zkoumány stejné dva faktory ovlivňující hydrotermální reakci jako v předchozím experimentu, a to s použitím 2M roztoku NaOH, přičemž

označení vzorků odpovídá zvoleným podmínkám experimentů a písmeno D značí koncentraci alkalického aktivátoru odpovídající $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

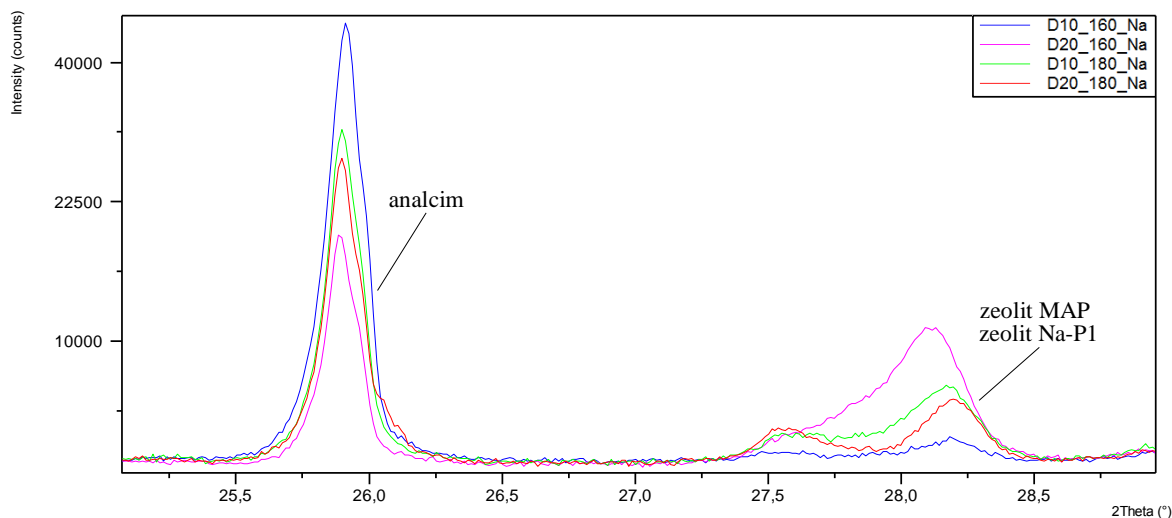
Z výsledků prezentovaných v tabulce 2 je patrné, že došlo ke zreagování veškerého mullitu i křemene, a to ve všech vzorcích. Obsah hematitu i magnetitu zůstal pravděpodobně stejně jako u předchozích vzorků beze změny. Hlavní fází tvoří u všech vzorků zeolit analcim, doplněn zeolitem Na-P1, respektive zeolitem MAP. V malé míře je ve všech vzorcích zastoupen zeolit W, gmelinit a carbobystrit. Z detailu difraktogramu na obrázku 2 lze vyčíst, že nejvíce analcimu obsahuje vzorek D10_160_Na. Majoritní část tvoří tato fáze i u vzorku D10_180_Na, u vzorků s poměrem roztok/popílek v hodnotě 20 ml/g je obsah analcimu menší. Z detailu difraktogramu je opět patrné, že charakteristické difrakce určující zeolity MAP a Na-P1 se překrývají a je tedy komplikované je od sebe odlišit. Je pravděpodobné, že při vysoké koncentraci roztoku NaOH a vysokém poměru roztok/popílek je analcim i zeolit Na-P1 nestabilní a přechází na další podobné zeolitické fáze, pravděpodobně tedy na zeolit MAP.

Tabulka 2.: Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 2M roztokem NaOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	D10_160_Na	D20_160_Na	D10_180_Na	D20_180_Na
Mullit	-	-	-	-
Křemen	-	-	-	-
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	-	+	-	+
Zeolit Na-P1	-	+	-	+
Zeolit W	+	+	+	+
Analcim	+++	++	+++	++
Gmelinit	+	+	+	+
Carbobystrit	+	+	+	+
Zeolit MAP	-	+	+	+
Zeolit P	+	-	-	-
Amorfní fáze	+	+	+	+



Obrázek 1.: Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1M roztokem NaOH



Obrázek 2.: Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 2M roztokem NaOH

2.2. Využití vysokoteplotního popílku jako suroviny pro hydrotermální reakce aktivovaného pomocí KOH

S použitím hydroxidu draselného jako alkalického aktivátoru byly zkoumány stejné faktory ovlivňující hydrotermální reakci jako u vzorků připravených s použitím hydroxidu sodného.

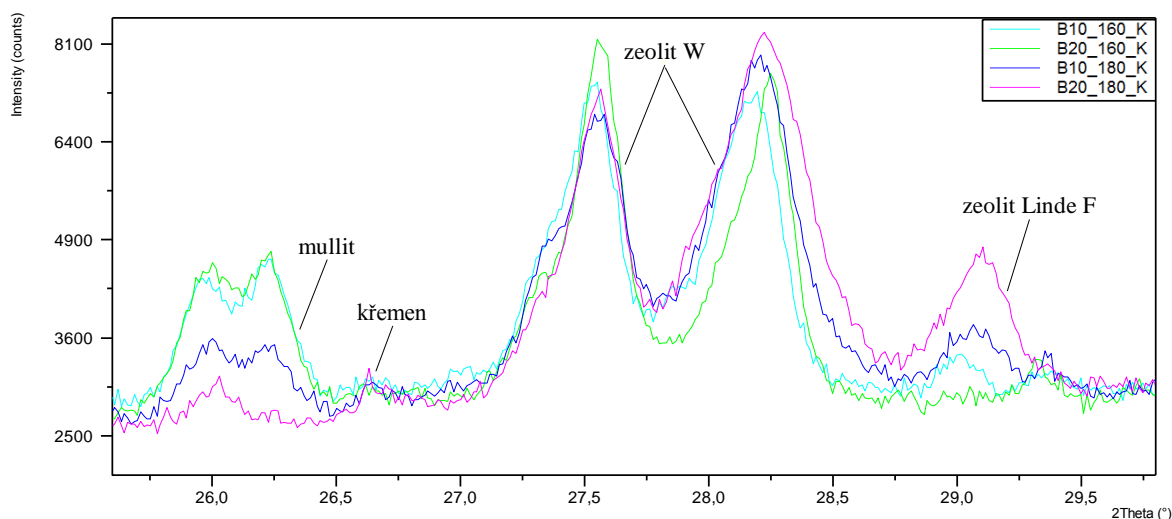
Výsledky z XRD analýzy vzorků připravených s použitím 1M roztoku KOH jsou prezentovány v tabulce 3. Z výsledků XRD analýzy je patrné, že při hydrotermální reakci vznikly dvě nové fáze, a to zeolit W a perialit. U vzorků připravených při vyšší teplotě dva další zeolity, a to zeolit Linde F a offretit.

Tabulka 3.: Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 1M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	B10_160_K	B20_160_K	B10_180_K	B20_180_K
Mullit	++	++	+	+
Křemen	+	+	+	+
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit W	+++	+++	+++	+++
Zeolit Linde F	-	-	+	+
Offretit	-	-	-	+
Perialit	+	-	+	-
Amorfní fáze	++	++	++	++
pH	13,40	13,47	13,56	13,48

Z detailu difraktogramu na obrázku 3 lze určit trend klesajícího množství mullitu a křemene s rostoucí teplotou a rostoucím poměrem roztok/popílek. Množství křemene je ve všech vzorcích minimální, křemen se tedy působením 1M roztoku KOH při daných podmínkách rozpustil. Hlavní krystalickou fází ve všech čtyřech vzorcích tvoří zeolit W, jehož množství s rostoucí teplotou a poměrem roztok/popílek nepatrně narůstá. U všech vzorků je stále přítomné poměrně vysoký podíl amorfní fáze. U vzorků připravených při 180 °C vzniká zeolit Linde F, jehož množství narůstá se zvyšujícím se poměrem roztok/popílek. Hematit ani magnetit se pravděpodobně reakcí v autoklávu nezúčastňují.

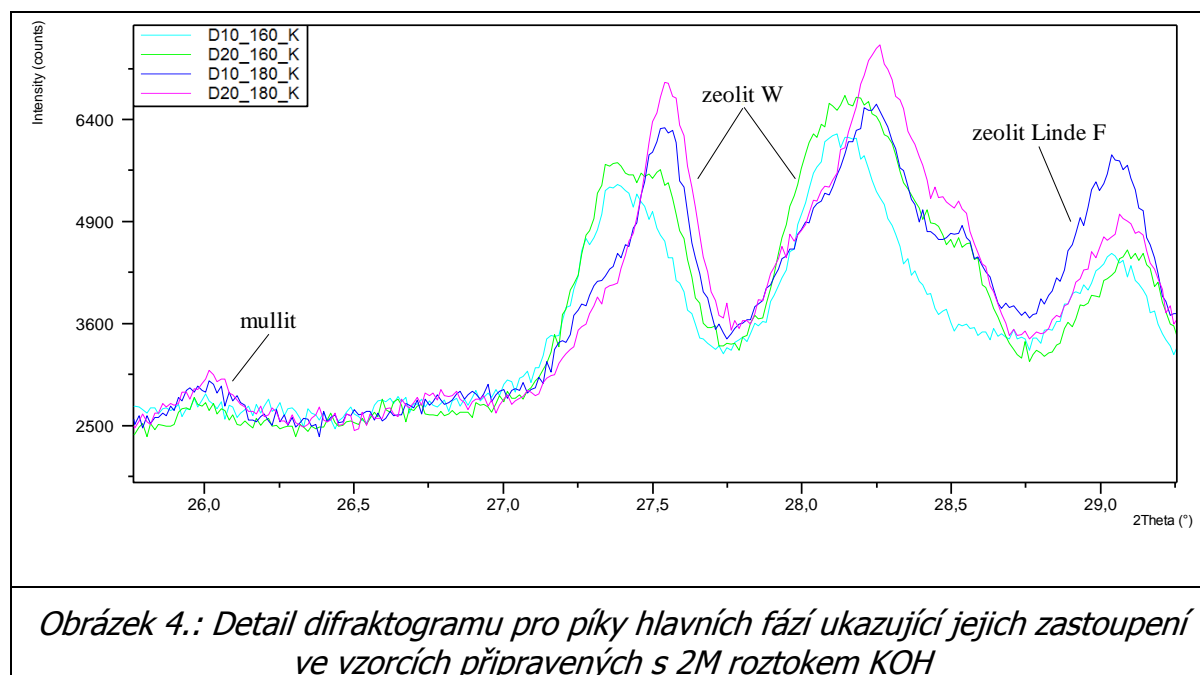
V tabulce 4 jsou prezentovány výsledky z XRD analýzy vzorků připravených s použitím 2M roztoku. Z výsledků je patrné, že vznikly stejné zeolity jako u vzorků s použitím nižší koncentrace, a to zeolit W, zeolit Linde F, offretit a perialit. Z detailu difraktogramu pro píky hlavních fází zobrazeného na obrázku 4 je patrné, že se téměř veškerý mullit rozpustil. Další fáze z popílku křemen už není obsažena v žádném vzorku, zatímco obsah amorfní fáze je stále poměrně značný. Hlavní krystalickou fází je zeolit W, jehož množství narůstá s rostoucí teplotou i rostoucím poměrem roztok/popílek. Znatelný je i nárůst zeolitu Linde F s rostoucí teplotou



Obrázek 3.: Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 1M roztokem KOH

Tabulka 4.: Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích připravených s 2M roztokem KOH a hodnoty pH roztoků po autoklávování

	D10_160_K	D20_160_K	D10_180_K	D20_180_K
Mullit	+	+	+	+
Magnetit	+	+	+	+
Hematit	+	-	-	-
Zeolit W	+++	+++	+++	+++
Zeolit Linde F	+	+	+	+
Offretit	-	+	+	+
Perialit	+	-	+	+
Amorfní fáze	++	++	++	++
pH	13,85	13,88	13,98	13,90



Obrázek 4.: Detail difraktogramu pro píky hlavních fází ukazující jejich zastoupení ve vzorcích připravených s 2M roztokem KOH

3. Závěr

Výsledky provedených experimentů jasně dokazují, že pomocí hydrotermální syntézy při teplotách nad 160 °C a vhodné alkalické aktivaci lze z vysokoteplotního popílku z elektrárny Počeradý připravit nové, zeolitické fáze. Vznikající typ zeolitu závisí především na volbě alkalického aktivátoru, přičemž při použití NaOH vzniká jako hlavní fáze zeolit analcim a při použití KOH je hlavní fází zeolit W. Obecně platí pravidlo, že se zvyšující se koncentrací roztoku hydroxidu a zvyšující se teplotou hydrotermální reakce narůstá množství obou jmenovaných zeolitů. Tento nárůst je výraznější u vzorků s použitím NaOH. Současně lze pozorovat opačný trend u mullitu a křemene, fází přítomných ve vysokoteplotním popílku, které se naopak spotřebovávají na úkor vzniku právě zeolitů. Při hydrotermálních reakcích současně nedochází k významné změně hodnoty pH roztoku, která závisí pouze na množství přidaného hydroxidu.

Poděkování

Prezentované výsledky vznikly díky podpoře projektu: Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj, r.č. LO1211, za finanční podpory Národního programu udržitelnosti I (Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

Literatura

- [1] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [2] AHMARUZZAMAN, M.. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, Roč. 36, č. 3, s. 327-363. ISSN 03601285.
- [3] BYRAPPA, K a Masahiro YOSHIMURA. *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2001, 845 s. ISBN 08-155-1445-X.
- [4] AUERBACH, Scott M, Kathleen A CARRADO a Prabir K DUTTA. *Handbook of zeolite science and technology*. New York: M. Dekker, 2003, 1184 s. ISBN 08-247-4020-3.
- [5] MURAYAMA, Norihiro, Hideki YAMAMOTO a Junji SHIBATA. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing*. 2002, Roč. 64, č. 1, s. 1-17. ISSN 03017516.
- [6] CAMBLOR, M. A.. The synthetic zeolites as geoinspired materials. *Macla*. 2006, č. 6, s. 19-22.
- [7] BUKHARI, Syed Salman, Jamshid BEHIN, Hossein KAZEMIAN a Sohrab ROHANI. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*. 2015, č. 140, s. 250-266. ISSN 00162361.

Kontakt

Bc. Lucie GALVÁNKOVÁ, tel: 00420 605 357 905, e-mail: xcgalkankova@fch.vutbr.cz, Ústav chemie materiálů, FCH VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

MOŽNOSTI MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ PRÁŠKŮ V APLIKACI NA MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ PROCESŮ POMOCÍ METODY DISKRÉTNÍCH PRVKŮ

POSSIBILITIES OF POWDERS PROPERTIES MEASUREMENT IN THE APPLICATION TO DEM PROCESS SIMULATION

Jakub Hlosta, David Žurovec, Jiří Zegzulka

VŠB – TU Ostrava, Fakulta strojní, Laboratoř sypkých hmot

Anotace:

V posledních letech je rostoucí lidská populace stále více a více závislá nejen na energetických dodávkách, ale také na jejich vedlejších produktech. Laboratoř sypkých hmot řeší množství problémů poruch toku v různých procesních a skladovacích technologiích. Díky široké škále vlastností prášků je velmi obtížné navrhnout příslušné dopravní nebo skladovací zařízení optimálně.

Annotation:

In recent years, growing human population is more and more dependent on energy supplies and their by-products. The Laboratory of bulk materials solves many problems of flow failure in different technologies and processes with particulate materials. Due different properties of a wide scale of particulate materials it is very hard to design appropriate transport and storage technologies.

Klíčová slova: prášky, tokové vlastnosti, DEM, metoda diskretních prvků

Keywords: powders, flow properties, DEM, discrete element method

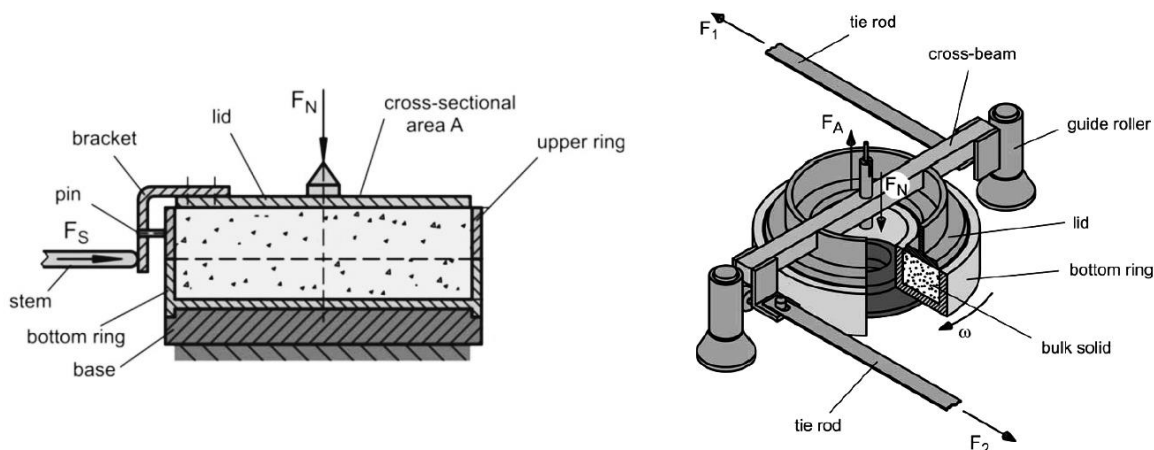
1. Úvod

V minulosti se všechny návrhy dopravních a procesních zařízení z oblasti sypkých hmot opíraly pouze o empirické výpočetní vztahy nebo zkušenosti konstruktéra. Laboratoř sypkých hmot Vysoké školy báňské v Ostravě se aktuálně zabývá, kromě jiného, také matematickým modelováním částicových systémů v aplikacích na procesní, skladovací a dopravní zařízení. Další oblastí působnosti je měření mechanicko-fyzikálních, tokových a geometrických vlastností prášků a partikulárních látek, konstrukční a projektová činnost nových nebo stávajících inženýrských děl, návrh inovačních řešení a metodik, včetně průmysloprávní ochrany a jakékoliv jiné komplexní služby z oblasti sypkých hmot.

2. Partikulární hmoty

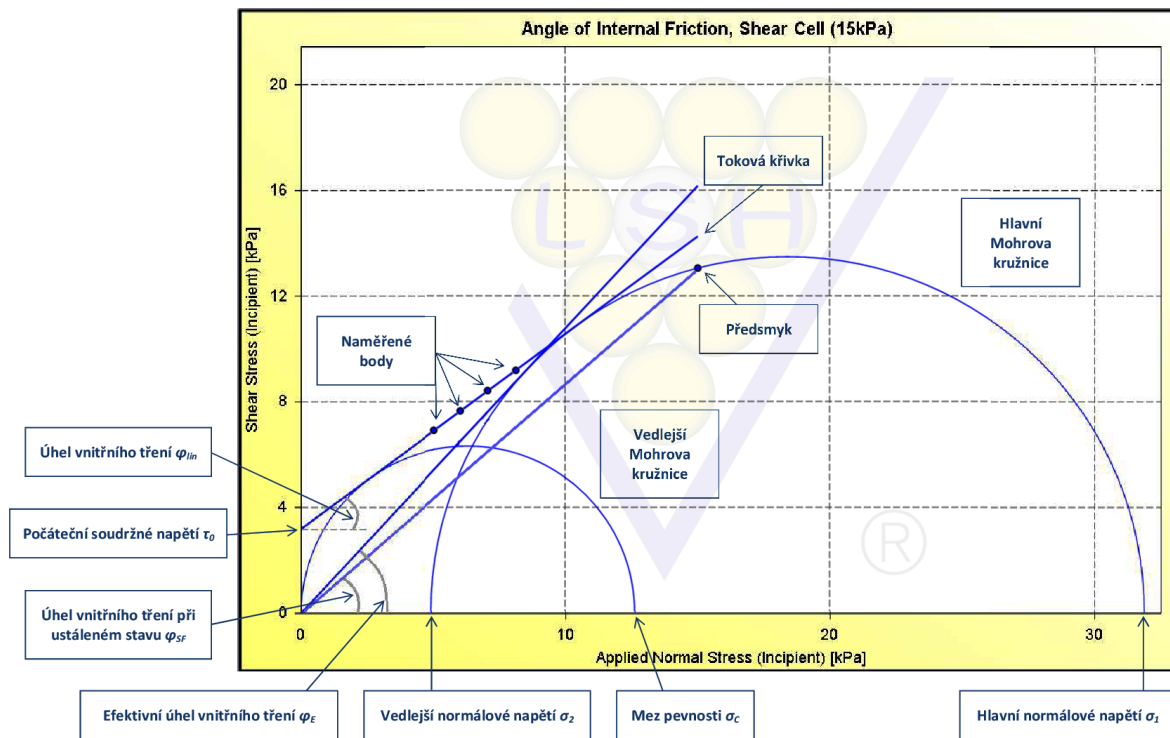
2.1. Tokové vlastnosti

Především v oblasti skladování prášků je velmi důležité určení jejich tokových vlastností. Hlavními parametry sloužící k determinaci tokových vlastností sypkých hmot jsou úhly vnitřního (φ_{lin} , φ_E) a vnějšího tření (φ_w), sypná hmotnost ρ_s jako funkce velikosti hlavního normálového napětí σ_1 v sypké hmotě a mez pevnosti materiálu σ_c . Vlastností ovlivňujících chování materiálu při skladování, je ale daleko více. Ať už se jedná například o kompresibilitu, vlhkost, velikost a tvar zrn nebo třeba spékavost. Nejznámějšími principy měření smykových a tokových vlastností partikulárních látek jsou Jenikeho přímočarý a Schulzeho rotační princip. Tyto metody jsou založeny na měření smykových sil mezi práškem a kontaktním materiálem (vnější tření) nebo smykových sil mezi zrny zkoušeného materiálu (vnitřní tření). U každé zkoušky je materiál nejprve konsolidován a je zjištěna smyková síla při stacionárním toku, poté se měří smyková síla (T) počínajícího toku pro několik dalších hodnot klesajícího normálového zatížení (σ).



Obrázek 1.: Principy měření tokových vlastností [1,2]

Pro daný počet měřených bodů je konsolidací před každým měřením zajištěna konstantní sypná hmotnost zkoušeného materiálu ρ_s a dvojice naměřených hodnot normálové a smykové síly vynesena do diagramu, kde $T = f(\sigma)$. Křivka této funkce se nazývá tokovou křivkou. Poslední bod tokové f-ce popisuje stav stacionárního toku, tzv. předsmyk. Ukázka výstupu z měření úhlu vnitřního tření na smykovém stroji je zobrazena na obrázku 1.



Obrázek 2.: Výstup z měření vnitřního tření na smykovém stroji

Odovídající stav zhutnění sypké hmoty je popsán pomocí Mohrovy kružnice v rovině σ a T , a tečna k ní zobrazuje efektivní úhel vnitřního tření. Úseky vymezené Mohrovou kružnicí na ose σ znázorňují hlavní napětí σ_1 a σ_2 pro stacionární tok. Mez pevnosti partikulární hmoty σ_c je definována jako hlavní napětí při jednoosém stavu napjatosti, to znamená při $\sigma_2 = 0$, při kterém sypká hmota začíná mít schopnost téci. Tokovost, neboli „flow function“ materiálu, je pak dána poměrem hlavního normálového napětí k tlakové mezi pevnosti prášku dle vzorce (1).

$$FF = \sigma_1 / \sigma_c = ff_c \quad (1)$$

Kvalitativní posouzení tokovosti sypkých hmot probíhá dle tabulky 1. Úhel sklonu tečny hlavní Mohrovy kružnice procházející počátkem je pak efektivním úhlem vnitřního tření materiálu při stacionárním toku. U některých aplikací lze počítat pouze s hodnotou linearizovaného úhlu vnitřního tření ϕ_{lin} .

Tabulka 1.: Klasifikace tokovosti dle Jenikeho.

Typ toku	Hodnota ff_c
Volně tekoucí	$10 < ff_c$
Lehce tekoucí	$4 < ff_c < 10$
Kohezivní, těžce tekoucí	$4 < ff_c < 10$
Velmi kohezivní, netekoucí	$ff_c < 2$

2.2. Laboratoř sypkých hmot

Laboratoř sypkých hmot je vědecko-technickým pracovištěm fakulty strojní na Vysoké škole báňské – Technické univerzitě Ostrava a zabývá se nejen měřením tokových vlastností popsaných v kapitole 2.1, ale komplexními službami v oblasti partikulárních látek. Jsou zde řešeny převážně úlohy z oblasti procesů (výroba, třídění, zdobňování, mísení), skladování (sila, zásobníky, vynášení) a dopravy sypkých hmot. Pracoviště disponuje špičkově vybavenou laboratoří k měření reologických a geometrických vlastností prášků a sypkých hmot. Partikulární látky jsou velice komplexní záležitostí a jejich chování je závislé na mnoha vlastnostech a okolních vlivech. Výčet důležitých vlastností sypkých hmot uvádí tabulka 2.

Tabulka 2.: Vlastnosti partikulárních hmot.

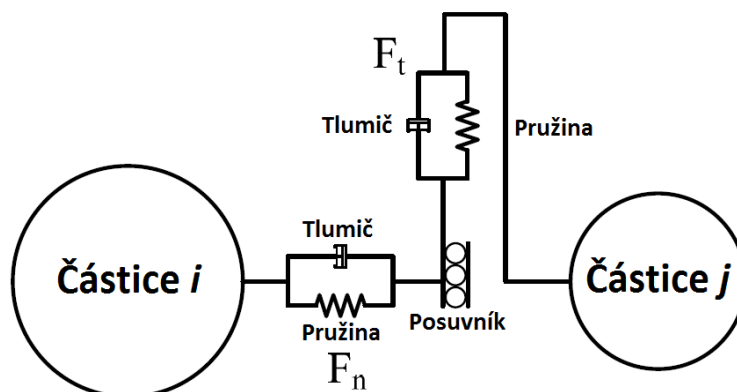
Hmota	Granulometrie	Smyk	Dynamika	Proces
Hustota	Distribuce	Vnitřní tření	Tokovost	Segregace
Kompresibilita	Tvar	Vnější tření	Provzdušnění	Abrazitivita
Permeabilita	Poměr stran	Valivé tření	Konsolidace	Aglomerace
Vlhkost	Kulovitost		Průtok	

Laboratoř je vybavena několika smykovými stroji k proměření reologických, smykových a tokových vlastností (Jenikeho přímočarý smykový stroj, Schulzeho rotační smykový stroj RST-01, práškový reometr Freeman FT4), dále pak několika přístroji založených na různých principech měření velikosti a tvaru částic od desítek nanometrů po řádově centimetry (vibrační třídič Fritsch, optoelektronický granulometr Retsch Camsizer, laserový granulometr Cilas, disková centrifuga CPS) a jinými zařízení, sestavenými i na míru dle požadavků zadavatele (sypný úhel, koeficient restituace, tepelná vodivost, valivé tření, vysokorychlostní záznam včetně PIV, systém průmyslové tomografie). Zjišťované parametry se takto stávají nejen podklady pro konstrukční a projekční činnost nových i problémových stávajících dopravních, skladovacích a procesních zařízení, ale jsou zároveň použity také jako vstupy pro metodu diskretních prvků popsanou v kapitole 2. Metoda diskretních prvků (DEM) je nedílnou součástí Laboratoře sypkých hmot v oblasti návrhu inovačních technických řešení inženýrských děl a optimalizace stávajících řešení.

3. Metoda diskretních prvků

3.1. Úvod do DEM

Metoda diskretních prvků (DEM, z angl. Discrete Element Method) je jedna ze skupiny numerických metod určená k počítačové simulaci chování a vzájemného působení systémů, tvořených velkým počtem částic (diskretních prvků). V dnešní době rozšiřujících se možností výpočetního výkonu roste také potenciál těchto numerických metod aplikovaných v konstrukční praxi. Jelikož se stává trendem nedopravovat pouze materiál z místa A do místa B, ale optimálně spojovat přepravu s procesy (sušení, chlazení, třídění, atd.), otevírá se nám úplně nová cesta v oblasti konstrukční optimalizace (geometrie, materiál, rychlosti, čas, a mnoho dalších proměnných), kdy lze předcházet chybám v návrhu ještě před nákladnou výrobou samotného zařízení, a tím ušetřit nemalé prostředky na výrobu prototypu, opravu zmetků, prostoje a jiné problémy spojené s nedokonalým návrhem inženýrského díla.



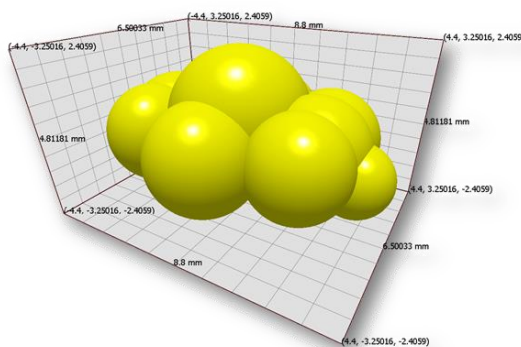
Obrázek 3.: Základní kontaktní model metody diskretních prvků

Při použití metody diskretních prvků je zapotřebí vytvořit matematický model sypké hmoty pomocí konečného počtu jednotlivých diskretních prvků (částic). Mezi všemi těmito prvky dochází při každé iteraci k přepočtu vzájemného působení nejen mezi jednotlivými částicemi, ale také mezi částicemi a geometrií dle použitého kontaktního modelu. Celkové chování materiálu je definováno právě modelem jednotlivých kontaktů. Ten vlastně popisuje, jak se částice budou chovat, když spolu přijdou do styku. Postupem let bylo vytvořeno několik kontaktních modelů, které se zakládají na kontaktní tuhosti částic, prokluzu mezi částicemi nebo vazbami mezi nimi. Modely založené na kontaktní tuhosti poskytují vztah mezi kontaktní silou a relativním posuvem mezi částicemi, jak je tomu například u Hertz-Mindlinova modelu. Modely obsahující mezičásticové vazby pak definují limitní normálové a třecí síly, kterým jsou tyto vazby schopny odolat, než dojde k jejich porušení. Základní mezičásticový kontaktní model použitý u metody diskretních prvků je zobrazen na obrázku 3.

3.2. Tvorba a kalibrace materiálu

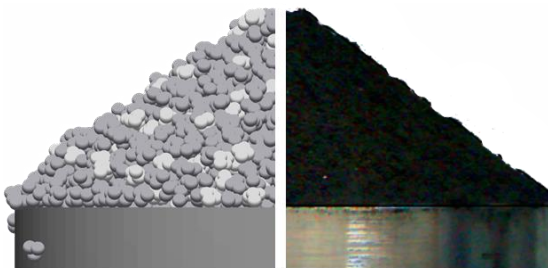
Další kapitolou je tvorba konkrétního virtuálního materiálu, který se má svými vlastnostmi a chováním maximálně přiblížit tomu reálnému. Z důvodu výpočetní jednoduchosti je u většiny simulací použito kulových částic, kdy k popisu každé částice stačí pouze její střed a poloměr. Několik používaných metod pracujících s nekulovými částicemi sice překonává problém s nadměrným koulením a rotací kulových částic z důvodu chybějících tvarových styků, toto ale lze výhodně řešit skládáním složitějších tvarů částic pomocí těch elementárních - kulových. Pro vytvoření přesnějších nepravidelných tvarů (zemědělské produkty, kamenivo, atp.) potřebujeme více koulí pro každou částici, čímž nám neúměrně roste výpočetní čas. Tvrdí se, že věrohodnější geometrická reprezentace partikulární látky nemusí nezbytně vést k přesnější predikci chování sypané hmoty, a že i s částicemi vytvořenými pomocí několika málo elementů lze dosáhnout velice podobných výsledků, při mnohem kratším výpočetním čase. Vzhledem k použitému kontaktnímu modelu je k definování chování sypaného materiálu použito sedm základních proměnných.

- Charakteristický průměr částice
- Materiálové vlastnosti
 - *Poissonova konstanta*
 - *Modul Pružnosti ve smyku*
 - *Hustota*
- Interakční koeficienty
 - *Koeficient restituce*
 - *Koeficient statického tření*
 - *koeficient valivého tření*



Obrázek 4.: Vstupní parametry a příklad tvorby virtuálních částic

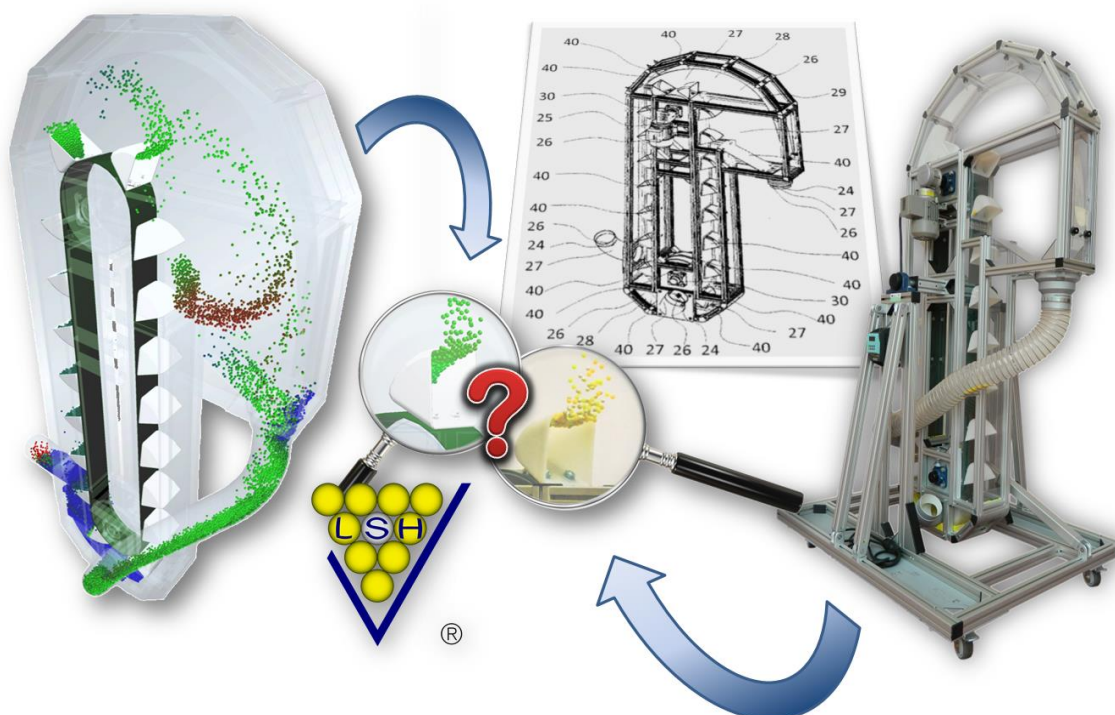
Chování definovaného materiálu je zapotřebí kalibrovat. Nejčastěji se používá kalibrace pomocí sypaného úhlu, kdy se srovnává úhel svahu, který vytvoří volně sypaný materiál na podložku. Odměří se úhel svahu vytvořený skutečným materiálem při experimentu, a poté je nutné kalibrovat virtuální materiál se zjednodušenou geometrií částic tak, aby bylo dosaženo co největší shody.



Obrázek 5.: Srovnání sypaného úhlu virtuálního a skutečného materiálu

3.3. Validace procesu

Laboratoř sypkých hmot se specializuje nejen na vytvoření a kalibraci virtuální sypké hmoty v podobě simulace pomocí metody diskrétních prvků, ale také na validaci procesu jako takového. Pracoviště má patentován komplexní systém validačních zařízení, k ověření správnosti simulovaného procesu v oblasti skladování (zásobníky) a dopravy (principy pásové, vibrační, korečkové, hřeblové a šnekové dopravy). Každé z těchto validačních zařízení je fyzicky k dispozici k okamžité přestavbě pro danou aplikaci dle potřeb zadavatele výzkumné činnosti.



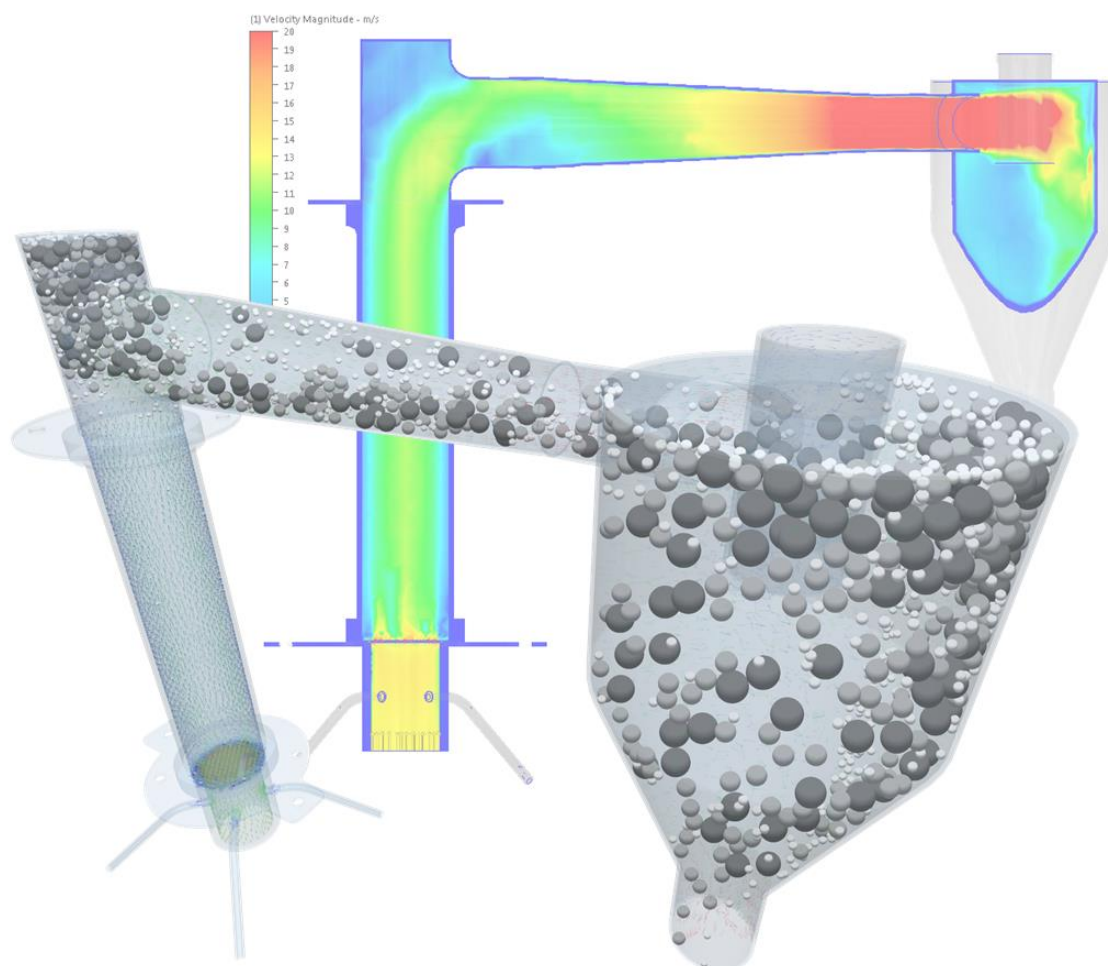
Obrázek 6.: Validace procesu v aplikaci na korečkový elevátor

Při validacích procesů je sledováno množství parametrů, které jsou porovnávány. Například dopravované množství, rychlosti částic, směr pohybu částic, atd. Validováním procesu pro daný materiál se otevírá cesta pro navrzení nových technických řešení bez nutnosti výroby prototypů, vývoj nových a inovačních řešení tvarovou optimalizací, nebo úprava stávajících inženýrských děl diagnostikou problémových uzlů. K ověření dějů a procesů je použito moderních zobrazovacích a diagnostických metod, kterými je Laboratoř sypkých hmot vybavena. Jedná se například o vysokorychlostní kameru s možností PIV analýzy (měření rychlosti na základě snímání obrazu a následné zobrazení vektorových map), vysokorychlostní tracking částic nebo systém průmyslové tomografie. Díky těmto moderním metodám lze dosáhnout velice citlivého ladění simulace, dle reálné předlohy v podobě validačního zařízení. Takto ověřený matematický model lze poté použít na libovolnou geometrii simulovaného zařízení nebo procesu.

3.4. Kombinace numerických metod

Výstup metody diskrétních prvků může zároveň sloužit jako vstup pro metodu konečných prvků pro výpočet namáhání a pevnosti konstrukcí a dílčích konstrukčních prvků. V praxi tohoto lze využít u pevnostního posuzování zásobníků a sil, lopat nakladačů, pluhů a všude, kde partikulární látky působí silové nebo tlakové zatížení na funkční prvky. Trendem je také přímé kombinování metody DEM s dalšími numerickými metodami.

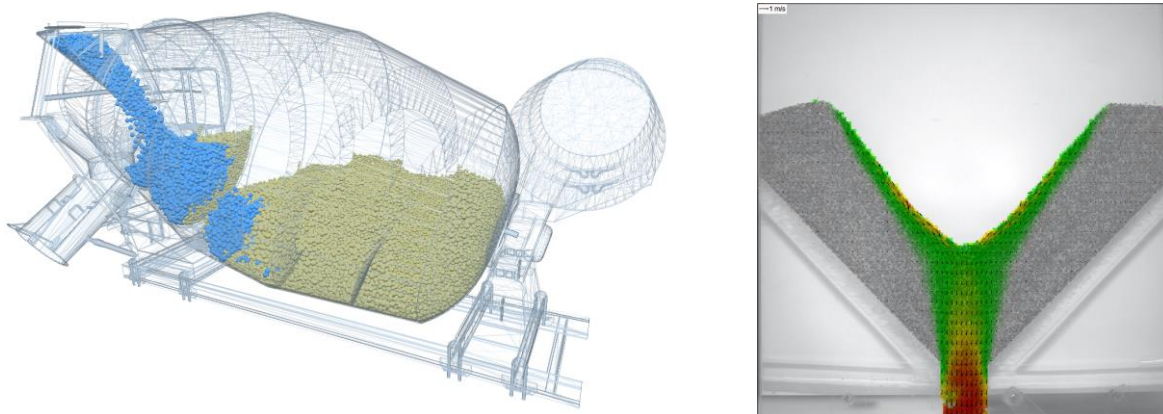
- DEM – FEM (Finite Element Method) – pevnostní výpočty konstrukcí
- DEM – CFD (Computational Fluid Dynamics) – proudění plynů a kapalin
- DEM – MBD (Multi-Body Dynamics) – mechanické systémy



Obrázek 7.: DEM – CFD Simulace pneumatické dopravy s odlučovačem

4. Závěr

V dnešní době pokročilých simulačních numerických metod se stává proces konstruování nejen dopravních, manipulačních, skladovacích a procesních zařízení efektivnější, než kdykoliv předtím. Laboratoř sypkých hmot Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava se zabývá komplexní problematikou partikulárních látek od měření mechanicko-fyzikálních a geometrických vlastností, přes konstrukční a projekční činnost, až po vědecko-výzkumné aktivity spojené s matematickým modelováním sypkých hmot v nejrůznějších aplikacích.



Obrázek 8.: Simulace mísení betonu a PIV analýza výtoku materiálu ze zásobníku

Poděkování

Tento příspěvek byl zpracován za finanční podpory projektů MSM - ED2.1.00/03.0069 ENET „Energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie“. Dále byl tento výzkum vypracován s pomocí Laboratoře sypkých hmot na VŠB – TU Ostrava, v projektu Studentské grantové soutěže s názvem Návrh zařízení k měření aeračních vlastností prášků a sypkých hmot SP2015/137.

Literatura

- [1] JENIKE AND JOHANSON. *Flow Properties* [online]. 2014 [cit. 2014-04-10]. Přístupné z: <http://jenike.com/bulkmaterialtesting/flow-properties/>
- [2] SCHULZE, Dietmar. *Flow Properties of Powders and Bulk Solids* [online]. [cit. 2014-04-10]. Přístupné z: <http://www.dietmar-schulze.de/grdle1.pdf>
- [3] JOHNSTONE, Mical. *Calibration of DEM models for granular materials using bulk physical test* [online]. [cit. 2015-04-07]. Přístupné z: <https://www.era.lib.ed.ac.uk/bitstream/1842/4655/1/Johnstone2010.pdf>
- [4] ZEGZULKA, J.: *Mechanika sypkých hmot*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2004

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

[5] <http://lsh.vsb.cz>

[6] <http://www.dem-solutions.com/software/edem-software/>

Kontakt

Ing. Jakub HLOSTA, tel: 00420 597 329 371, e-mail: jakub.hlosta@vsb.cz,
Laboratoř sypkých hmot, Centrum ENET, VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava - Poruba.

Ing. David ŽUROVEC, tel: 00420 597 329 371, e-mail: david.zurovec@vsb.cz,
Laboratoř sypkých hmot, Centrum ENET, VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava - Poruba.

prof. Ing. Jiří ZEGZULKA, CSc., tel: 00420 594 379 371, e-mail:
jiri.zegzulka@vsb.cz, Laboratoř sypkých hmot, Centrum ENET, VŠB – TU Ostrava,
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba.

VYUŽITÍ POPÍLKŮ PŘI SOLIDIFIKACI NEUTRALIZAČNÍCH KALŮ

SOLIDIFICATION OF NEUTRALIZATION SLUDGE USING COAL FLY ASH

Jakub Hodul, Božena Dohnálková, Rostislav Drochytka

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

Anotace:

Práce se zabývá možností využití popílků při solidifikaci nebezpečného odpadu – neutralizačních kalů. Tyto neutralizační kaly jsou i v současnosti produkovány ve velkém množství a následně skládkovány bez jejich dalšího využití. Nejběžnějším solidifikačním činidlem je v současnosti cement, kterého výroba je energeticky náročná a proto je snaha využívat při solidifikaci neutralizačních kalů druhotné suroviny, mezi které se řadí i popílků ze spalování uhlí v tepelných elektrárnách.

Annotation:

This work deals with the use of fly ash in the solidification of hazardous waste - neutralization sludge. These neutralization sludge are currently produced and landfilled in large quantities without further use. Currently, cement is the most common solidification agent, but its production is highly energy-intensive. Mainly for this reason, it is effort to use secondary raw materials, esp. fly ashes from coal combustion in thermal power plants

Klíčová slova: neutralizační kaly, solidifikační receptury, solidifikát, životní prostředí, popílek, pevnost v tlaku, vyluhovatelnost, kontaminanty

Keywords: neutralization sludge, solidification formulas, solidification product, environment, fly ash, compressive strength, leachability, contaminants

1. Úvod

Pomocí technologie solidifikace lze nebezpečný odpad (NO) přepracovat na nový využitelný produkt – solidifikát, čímž dojde ke snížení negativního vlivu na životní prostředí (ŽP). Jako solidifikační činidla se využívají různé materiály (např. cement, vápno), přičemž v současnosti je snaha nahradit je vedlejšími energetickými produkty (VEP), což by znamenalo značný ekonomický i ekologický přínos v oblasti odpadového hospodářství. Úspěšnost provedené solidifikace se posuzuje především na základě schopnosti solidifikátu zachovávat si minimální vyluhovatelnost kontaminantů do životního prostředí. Nicméně je zapotřebí aby solidifikát vykazoval i určité fyzikálně-mechanické vlastnosti nevyhnutné pro jeho další efektivní využití v oblasti stavebnictví nebo při rekultivaci skládek a sanaci starých ekologických zátěží (SEZ).

Tato práce se zabývá solidifikací neutralizačních kalů (NK), jejichž identifikace probíhá pomocí zkoušky vyluhovatelnosti a stanovení koncentrací škodlivin v sušině. Především na základě posouzení výsledků těchto zkoušek lze zjistit negativní vliv NK na okolní ŽP a zároveň odhadnout množství solidifikačních pojiv potřebných pro inkorporaci kontaminantů do matrice solidifikátu. Stanovení nejefektivnějšího poměru mísení vstupních surovin probíhá na základě výsledků laboratorního prověření solidifikátů připravených dle základních navržených receptur. Popílků z fluidního a vysokoteplotního spalování jsou zde použity jako majoritní solidifikační pojiva, přičemž některé receptury obsahují také odprašky z pánvové pece. Úspěšnost provedené solidifikace je určena na jedné straně pomocí výsledků zkoušek prověřujících možný negativní vliv solidifikátu na ŽP a jejich srovnáním s výsledky zjištěnými u vstupních NK a na druhé straně posouzením fyzikálně-mechanických vlastností solidifikátu. Ekologické požadavky pro využití upravených odpadů (solidifikátů) stanovuje příslušná legislativa, avšak podmínky pro využití solidifikátů z hlediska jejich fyzikálně-mechanických vlastností zatím nejsou právně stanoveny.

2. Identifikace vstupních surovin

2.1. Neutralizační kaly (NK)

Jako vstupní nebezpečné odpady (NO) byly vybrány tři různé neutralizační kaly (NK) od tří různých původců s označením NK-1, NK-2 a NK-3 (Obrázek 1-3). Tyto kaly byly vybrány především v důsledku jejich trvalé produkce a následného skládkování bez dalšího využití. Dalším důležitým aspektem, který se bral v úvahu při výběru vhodných NK, byla vzdálenost zdrojů NK a solidifikačních pojiv – popílků od příjemce. Jako příjemce se označuje technologická solidifikační linka produkující ze vstupních surovin solidifikát, který lze dále efektivně využít. Na základě katalogu odpadů lze sledované NK zařadit do skupiny NO 19 02 05 - kaly z fyzikálně-chemického zpracování obsahující nebezpečné látky. Neutralizační kal

(NK) lze charakterizovat jako odpad, vznikající po neutralizaci odpadních kyselin z různých průmyslových výroby, které obsahují nebezpečné látky [1]. Především za účelem objasnění negativního vlivu NK na životní prostředí (ŽP) byla provedena zkouška vyluhovatelnosti, stanovení koncentrace škodlivin v sušině a také zjištění obsahu sušiny. Zkoušku vyluhovatelnosti a stanovení koncentrace škodlivin v sušině NK provedla akreditovaná laboratoř Labtech, s.r.o. se sídlem v Brně. Na následujících obrázcích jsou vidět jednotlivé použité NK.

NK-1 (Obrázek 1.) je odpadním produktem vznikajícím v důsledku procesu výroby ocelových pozinkovaných drátů a vyznačuje se především vysokým obsahem olova (Pb) – Tabulka 1. NK-2 pochází z kalových polí staré neutralizační stanice a vyskytuje se především ve formě větších kusů (Obrázek 2.). V Tabulce 1. lze vidět, že NK-2 obsahuje největší množství uhlovodíků $C_{10} - C_{40}$ ze všech vybraných NK, což může mít negativní dopad na průběh hydratačních reakcí [2]. NK-2 je na povrchu hnědé barvy a uvnitř sytě černý – rozdílné chemicko-mineralogické složení uvnitř a na povrchu odpadního kalu. NK-3 (Obrázek 3.) vzniká jako vedlejší odpadní produkt při pozinkování železných materiálů. Tento NO má světle hnědou barvu v celém svém průřezu a vyznačuje se vysokým obsahem chromu (Cr).



Obrázek 1.: NK-1



Obrázek 2.: NK-2



Obrázek 3.: NK-3

Tabulka 1. uvádí množství sušiny a koncentraci škodlivin v sušině, přičemž jsou zde uvedeny pouze parametry, které nejvíce vystihují použité NK. Limity pro využití upraveného odpadu na povrchu terénu uvádí v příloze č. 10 vyhláška č. 294/2005 Sb.

Tabulka 1.: Koncentrace škodlivin v sušině NK (Labtech, s.r.o.)

Sledovaný parametr	Neutralizační kal			Limit pro využití odpadu na povrchu terénu
	NK-1	NK-2	NK-3	
Sušina (105°C) [%]	42,89	44,11	24,19	-
Arsen (As) [mg/ kg suš.]	1,49	12,3	3,14	10
Nikl (Ni) [mg/ kg suš.]	77,8	68,6	30,5	80

Kadmium (Cd) [mg/ kg suš.]	0,38	0,10	146	1
Olovo (Pb) [mg/ kg suš.]	1870	247	108	100
Chrom (Cr) [mg/ kg suš.]	159	854	3990	200
Uhlovodíky C ₁₀ – C ₄₀ [mg/ kg suš.]	23,1	5360	950	300

Pozn.: Pokud je stanovena hodnota ukazatele RL (rozpuštěné látky), není nutné dle vyhl. č. 294/2005 Sb. stanovit hodnoty koncentrací síranů a chloridů a naopak => všechny NK vyhoví třídě vyluhovatelnosti IIa

Tabulka 2. uvádí výsledky zkoušky vyluhovatelnosti prováděné dle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Na základě koncentrací škodlivin ve vodném výluhu lze odpad zařadit do jednotlivých tříd vyluhovatelnosti (I. IIa, IIb, III) uvedených v příloze č. 2 tabulce č. 2. 1. vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Vodný výluh NK-C obsahoval nejnižší koncentraci RL, avšak koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) překročila limit pro třídu vyluhovatelnosti IIa. Vodný výluh NK-B vykazoval nejvyšší koncentraci síranů ze všech vybraných NK, což může mít za následek větší tvorbu ettringitu v průběhu hydratace solidifikátů. Avšak, větší množství ettringitu v matrici solidifikátu může mít za následek vyšší vyluhovatelnost arsenu (As), nacházejícího se v původním NK [4].

Tabulka 2.: Výsledky zkoušky vyluhovatelnosti NK (Labtech, s.r.o.)

Sledovaný parametr	Neutralizační kal			Limit pro zařazení odpadu do třídy vyluhovatelnosti IIa
	NK-1	NK-2	NK-3	
pH	12	9,2	9,9	≥6
Rozpuštěné látky (RL) [mg/l]	5250	3480	2810	8000
Sírany [mg/l]	15,9	1820	221	3000
Chloridy [mg/l]	2760	121	935	1500
Celkový rozpuštěný organický uhlík (DOC) [mg/l]	11,9	57	91,2	80

2.2. Solidifikační pojiva

Jako vhodné solidifikační pojiva byly vybrány dva různé druhy popílků od dvou různých producentů. Jedná se o popílek, vznikající jako odpadní produkt vysokoteplotního spalování práškového uhlí v tepelné elektrárně Chvaletice (KP-

CHVAL) a popílek vznikající v důsledku fluidního spalování v tepelné elektrárně Hodonín (FP-HOD). Výsledky zkoušky vyluhovatelnosti (ČSN EN 12457-4) obou dvou druhů popílků uvádí Tabulka 3. Parametry neuvedené v tabulce se vyskytovaly ve vodním výluhu popílků v zanedbatelném množství. Výluhy byly hodnoceny i z hlediska elektrické konduktivity, což je přibližná míra koncentrace elektrolytů (iontově rozpuštěných látek) ve vodě nebo ve vodných roztocích. Vyjadřuje tedy nepřímě obsah minerálních látek ("solí", rozpuštěných látek – RL) ve vodě. Limit vodivosti pro pitnou vodu je 125 mS/m, což odpovídá obsahu RL asi 1000 mg/l [1].

Tabulka 3.: Výsledky zkoušky vyluhovatelnosti KP-CHVAL a FP-HOD (Labtech, s.r.o.)

Sledovaný parametr	KP-CHVAL	FP-HOD	Limit pro zařazení odpadu do třídy vyluhovatelnosti I
pH	9,1	12,7	-
El. konduktivita [mS/m]	73,1	1050	-
Baryum (Ba) [mg/l]	0,041	0,562	2
Hliník (Al) [mg/l]	0,132	0,074	-
Bor (B) [mg/l]	1,52	0,106	-
Nikl (Ni) [mg/l]	0,09	<0,02	0,04
DOC [mg/l]	<10	21	50

Kromě výše uvedených popílků byly u některých receptur použity jako solidifikační pojiva i odprašky z pánvové pece. Jedná se o vedlejší energetický produkt (VEP) pocházející z čištění odpadních plynů, které vznikají při výrobě oceli.

3. Laboratorní prověření solidifikátů

3.1. Návrh vhodného poměru mísení vstupních surovin

Před samotným experimentálním laboratorním prověření solidifikátů bylo nejprve navrženo 7 různých receptur (pro každý NK), jejichž složení uvádí Tabulka 4. Každá receptura obsahovala 50 % hm. množství NK a různý poměr solidifikačních pojiv. Složení základních receptur uvádí následující tabulka.

Tabulka 4.: Navržené základní solidifikační receptury

Solidifikační pojivo	Označení receptury						
	A	B	C	D	E	F	G
KP-CHVAL [%]	-	10	20			40	30
FP-HOD [%]	50	40	30	40	30		
ODPRAŠKY [%]	-			10	20	10	20

3.2. Laboratorní příprava solidifikátů

Dosažení potřebné homogenizace a požadované konzistence všech solidifikačních směsí bylo provedeno pomocí ručního míchadla HITACHI UM16VST, v nádobě o objemu přibližně 10 litrů. Solidifikační směs se po namíchání ručně plnila do kovových trojforem opatřených odformovacím prostředkem. Množství vody bylo přidáváno s ohledem na dosažení požadované plastické – konzistence směsi. Solidifikační směsi obsahující odprašky po naplnění do forem mírně nakynuly – Obrázek 4. Po dostatečném zatvrdnutí (3-5 dní) se vzorky odformovaly a uložily se do laboratorního prostředí až do jejich dalšího zkoušení.

Jak vyplývá z Tabulky 2, všechny tři vybrané NK jsou zásaditého charakteru, což má pozitivní vliv na hydrataci solidifikačních pojiv – popílků, které mají pucolánové vlastnosti. Kontaminanty jsou v průběhu hydratačních reakcí postupně zakomponovány do struktury solidifikátu s popílkovou maticí. Kontaminanty vstupujícího NK budou zpravidla reagovat s vodou a popílkem za vzniku hydroxidů nebo uhličitanů kovů, které jsou obvykle méně rozpustné než původní sloučeniny kovů v odpadu [3].



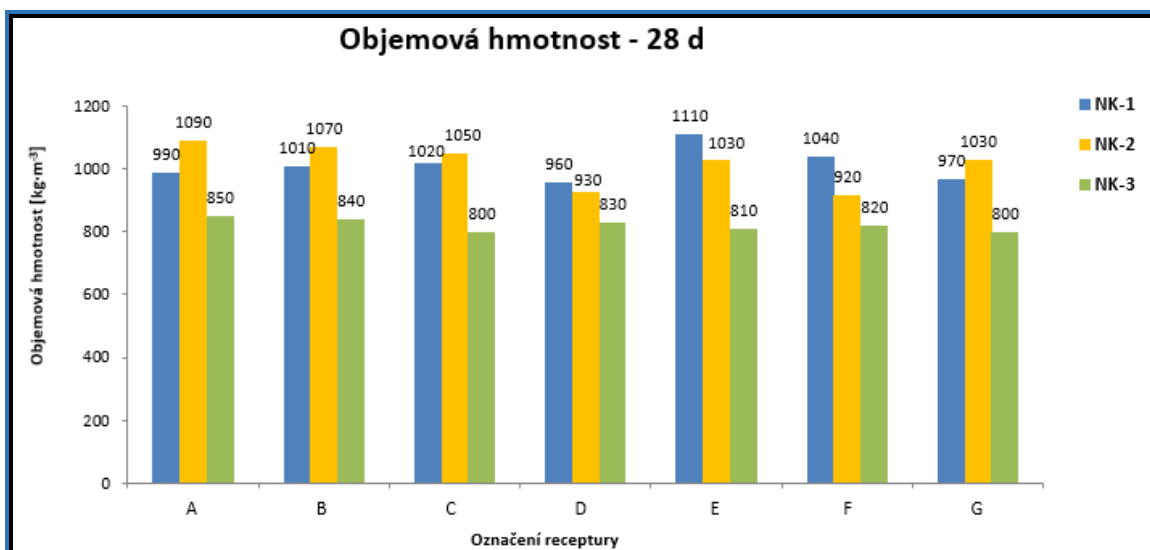
Obrázek 4.: Solidifikáty připravené dle receptury E



Obrázek 5.: Solidifikát (rec. A-NK-2) po 28 dnech zrání

3.3 Prověření fyzikálně-mechanických vlastností solidifikátů

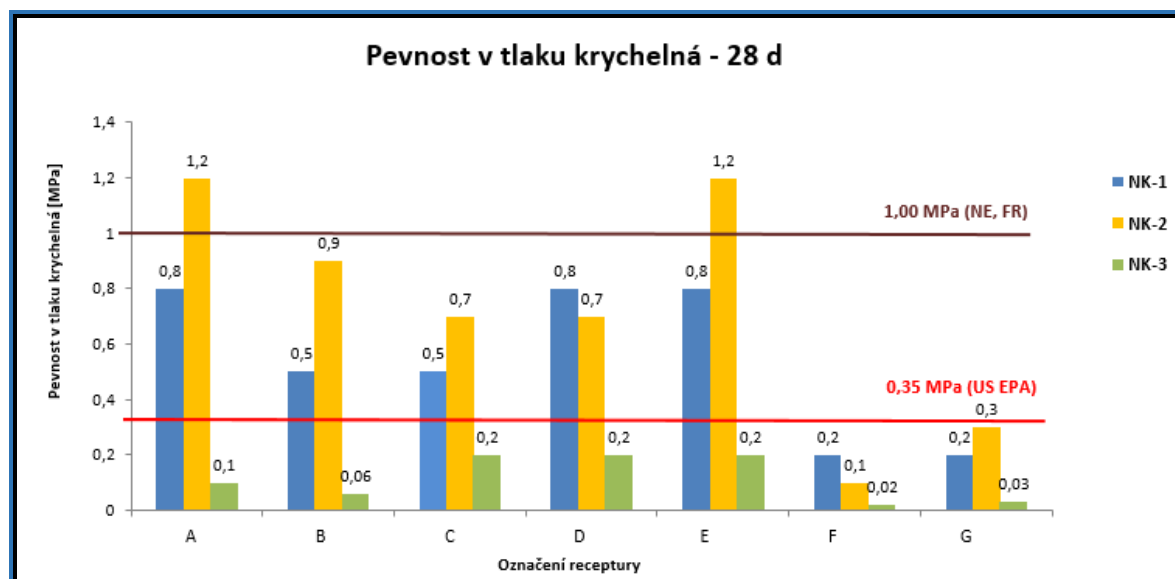
Požadavky na fyzikálně-mechanické vlastnosti solidifikátu vyplývají především z jeho dalšího efektivního využití. Před samotným laboratorním prověřením vlastností tohoto materiálu obsahujícího NO bylo nejprve vybráno několik optimálních aplikací solidifikátů, přičemž jako nejvhodnější využití se jeví v oblasti rekultivace skládek – technologický zásypový materiál.



Obrázek 6.: Objemová hmotnost solidifikátů připravených dle základních receptur po 28 dnech zrání

Na solidifikátech připravených dle základních receptur byla stanovena objemová hmotnost (OH) po 28 a 60 dnech zrání. Solidifikáty s obsahem NK-1 a NK-2 měly OH po 28 dnech zrání kolem $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ostatní vzorky s obsahem NK-3 vykazovaly nižší OH – kolem $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ – Obrázek 6.

Pevnost v tlaku solidifikátů se zkoušela podle normy ČSN EN 12390-3: Zkoušení ztvrdlého betonu – část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles. Zkušební tělesa, krychle o rozměrech (100x100x100) mm, byla zatěžována na zkušebním lisu, který vyhovuje EN 12390-4. Jak je patrné z Obrázku 7. obecně vyšší pevnosti v tlaku vykazovaly solidifikáty s obsahem NK-2. Nejvyšších pevností vykazovaly solidifikáty připravené dle receptury A a E s obsahem NK-2 a to 1,2 MPa. Solidifikáty s obsahem NK-3 se vyznačovaly velice nízkými pevnostmi, přičemž tyto nedostatečné mechanické vlastnosti mohou být způsobené vysokým obsahem kadmia a DOC v tomto NK [5].



Obrázek 7.: Pevnost v tlaku-krychelná solidifikátů připravených dle základních receptur po 28 dnech zrání

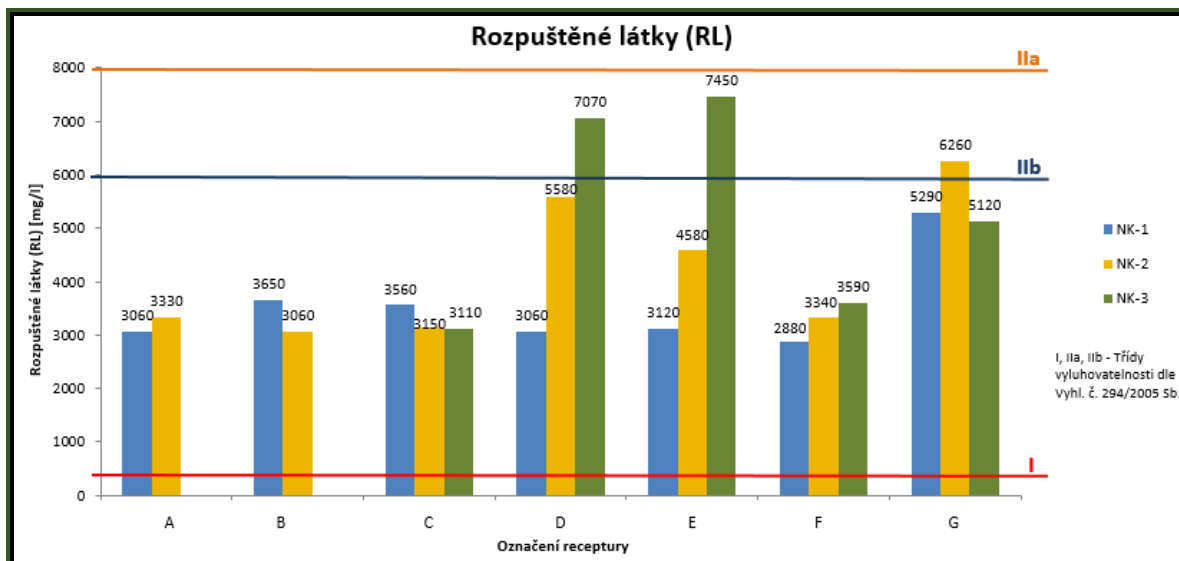
Příslušná národní legislativa nestanovuje fyzikálně-mechanické požadavky pro využití nebo zařazení odpadů a upravovaných odpadů (např. pro zařazení odpadu na skládku). Avšak např. v USA je jednou z podmínek, kterou musí odpad splňovat, aby mohl být uložen na skládku minimální hodnota pevnosti v prostém tlaku (po 28 dnech zrání) 0,35 MPa. V Nizozemí a ve Francii tato hodnota činí 1 MPa [6].

U všech solidifikátů došlo ke snížení pevnost v tlaku po 60 dnech zrání. Použitím popílků se obecně prodlužuje doba dosažení maximálních pevností materiálu, poněvadž v našem případě pravděpodobně došlo k zastavení hydratačních reakcí v důsledku vysokého obsahu těžkých kovů v NK. Nejnižších pevností bylo dosaženo u solidifikátů z receptur F a G – pravděpodobně v důsledku jejich vyšší pórovitosti, kterou způsobilo jejich mírné nakynutí po uložení do forem.

3.4 Prověření ekologické vhodnosti solidifikátů

Ekologické požadavky na solidifikáty se v prvním kroku posuzovaly na základě zkoušky vyluhovatelnosti a u vybraných receptur byla následně provedena také finančně a časově náročná zkouška akutní toxicity. Příslušnou legislativou je předepsána zkouška vyluhovatelnosti dle ČSN EN 12457-4 (838005) - Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4.

Obecně lze očekávat, že dojde ke snížení vyluhovatelnosti kontaminantů – fixace do popílkové matrice solidifikátů, snížení propustnosti, zmenšení celkové plochy vystavené účinkům extrakčního média [7].



Obrázek 8.: Množství rozpuštěných látek (RL) ve výluzích solidifikátů

Na základě porovnání výsledků zkoušky vyluhovatelnosti s limity uvedenými ve vyhlášce č. 294/2005 Sb. lze všechny základní receptury (A-G) zařadit do výluhové třídy IIa. I když u některých receptur nebyl překročen limit pro zařazení do třídy vyluhovatelnosti IIb nebylo možné je do ní zařadit především z důvodu překročení koncentrací některých parametrů (Hg, Se). Nejvyšší koncentraci Se vykazovaly vodné výluhy solidifikátů připravených dle receptury G (max. 0,176 mg/l). Receptury obsahující pouze FP-HOD a odprašky jsou charakteristické vysokým obsahem RL ve výluzích – vodný výluh solidifikátu E-NK-3 obsahoval až 7450 mg/l RL. Z pohledu ekologické vhodnosti se jako nejlepší jeví solidifikáty D-NK-1, F-NK-1, A-NK-2, B-NK-2, kterých vodné výluhy nepřekračují limity pro zařazení do výluhové třídy IIb.

3. Závěr

V rámci této práce byla v laboratorním měřítku posouzena a zároveň prokázána vhodnost využití popílků při solidifikaci neutralizačních kalů (NK). Cílem technologie solidifikace je snížit negativní vliv NK na životní prostředí a zároveň vyprodukovat materiál, který by se dal efektivně a bezpečně dále využít. V první fázi bylo navrženo sedm základních solidifikačních receptur, přičemž každá obsahovala 50 % hm. NK. Následně se přistoupilo k experimentálnímu laboratornímu prověření solidifikátů připravených dle navržených receptur. Nejhorší mechanické vlastnosti vykazovaly solidifikáty s obsahem NK-3, kdy nejvyšší pevnost v tlaku – krychelná po 28 dnech zrání byla pouze 0,2 MPa (rec. C, D, E). Tyto nízké hodnoty souvisejí pravděpodobně jednak s nízkou objemovou hmotností (OH) těchto solidifikátů a jednak to může souviset s vysokým obsahem kadmia (Cd) v NK-3. Nejvyšších pevností v tlaku po 28 dnech zrání bylo dosaženo u solidifikátů připravených dle receptury A a E s obsahem NK-2. Pro solidifikáty s obsahem NK-2 platí, že čím

obsahují méně FP-HOD tím mají horší pevnosti v tlaku. U receptur obsahujících pouze KP-CHVAL a odprašky z pánvové pece bylo dosaženo nejnižších pevností v tlaku u všech použitých NK. Objemová hmotnost solidifikátů s obsahem NK-1 a NK-2 se pohybovala kolem $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Po prověření fyzikálně-mechanických vlastnostech solidifikátů se provádělo posouzení jejich ekologické vhodnosti, a to zkouškou vyluhovatelnosti vyplývající z příslušné legislativy. Všechny receptury splnily požadavky pro zařazení do třídy vyluhovatelnosti IIa. Nejvíce rozpuštěných látek (RL) ve vodních výluzích vykazovaly solidifikáty s obsahem NK-3 připravené dle receptury D a E. Obecně solidifikáty s obsahem odprašků vykazovaly vyšší koncentraci škodlivin ve vodných výluzích. Pouze solidifikáty s označením D-NK-1, F-NK-1, A-NK-2, B-NK-2 nepřekročily limity pro zařazení do výluhové třídy IIb.

Na základě posouzení všech uvedených výsledků lze usoudit, že jako nejvhodnější se jeví receptury A a B s obsahem NK-1 a NK-2. Tyto solidifikáty připravené dle receptury A obsahovaly 50 % hm. FP-HOD a u receptury B to bylo 40 % hm. FP-HOD a 10 % KP-CHVAL, zbylých 50 % představovaly kaly NK-1 a NK-2. Solidifikaci NK-3 nelze považovat za úspěšnou, protože solidifikáty s obsahem tohoto NK se vyznačovaly nedostatečnými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi a na základě zkoušky vyluhovatelnosti lze usoudit, že by měly negativní dopad na ŽP. Z těchto skutečností tedy vyplývá, že použití popílků (KP,FP) není vhodné pro solidifikaci NK-3 – pravděpodobně důsledkem vysoké koncentrace kadmia v tomto NK.

Z celkového hlediska lze usoudit, že pro solidifikaci vybraných NK jsou vhodnější popílků z fluidního spalování (FP) než popílků z vysokoteplotního spalování (KP) – dochází k lepší fixaci kontaminantů do matrice solidifikátů. FP mají pravděpodobně vhodnější chemicko-mineralogické složení potřebné pro solidifikaci vybraných NK.

Nicméně i solidifikáty, které vykazovaly nejlepší mechanické vlastnosti a měly zanedbatelný negativní vliv na ŽP lze dále využít pouze jako technologický materiál na skládkách pro násypy a zásypy, protože i po úspěšně provedené solidifikaci se kontaminanty v solidifikátu budou stále vyskytovat – využití solidifikátů při běžných zemních pracích nepřipouští příslušná legislativa stanovující podmínky pro využití odpadů na povrchu terénu.

Poděkování

Tato práce byla vytvořena v rámci řešení projektu FR-TI4/335 „Nové progresivní technologie sanace sypaných hrází“.

Literatura

[1] HODUL, J.: Solidifikát z nebezpečného odpadu a možnosti jeho uvedení na trh. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. 2015.

- [2] ATHANASIOS, K., VOUDRIAS, E.: Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. Department of Environmental Engineering, Democritus University of Thrace, Greece. 2006.
- [3] KOGBARA, R., AL-TABBAA, A., YI, Y., STEGEMANN, J.: Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes. In Applied Geochemistry 33. 2013. p. 64-75.
- [4] SINGH, S., PANT, K.: Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. In Journal of hazardous Materials. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, India. 2006. p. 29-36.
- [5] DERMATAS, D., MENG, X.: Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. In Engineering Geology 70. 2007. Hoboken, Center for Environmental Engineering, Stevens Institute of Technology, USA.
- [6] PERERA, A., AL-TABBAA, A., REID, JM., STEGEMANN, JA.: State of practise re-port UK stabilisation/solidification treatment and remediation, Part IV: Testing&Performance criteria. 2004. Cambridge University Engineering Department, Cambridge, UK.
- [7] ASAVAPISIT, S., CHOTKLANG D.: Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder. In Cement and Concrete Research 34. Bangkok, Environmental Technology Division, School of Energy and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand. 2004. p.349-353.

Kontakt

Ing. Jakub HODUL, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

POPÍLEK V BETONU DOPRAVNÍCH STAVEB REVIZE TKP 18

ASH IN CONCRETE TRAFFIC CONSTRUCTION TKP 18 REVISION

Jan Horský

Horský s.r.o.

Anotace:

Příspěvek se zabývá vlivem popílku na vlastnosti betonu a současně možností zkvalitnit masívní betonové konstrukce zejména pak z hlediska jejich životnosti. Současně uvádí nová znění příslušných předpisů

Annotation:

The paper deals with the influence of fly ash on concrete properties and also the possibility of improving the massive concrete structures especially in terms of durability. And announcing changes in relevant regulations.

Klíčová slova: *Popílek, beton mikrotrhliny, k-hodnota, k_b -hodnota, ASR, dopravní stavby*

Keywords: *Ash, concrete, microcracks, k-value, k_b -value, traffic construction.*

1. Současný stav a problémy v dopravních stavbách

1.1. Změny, které ovlivňují kvalitu staveb

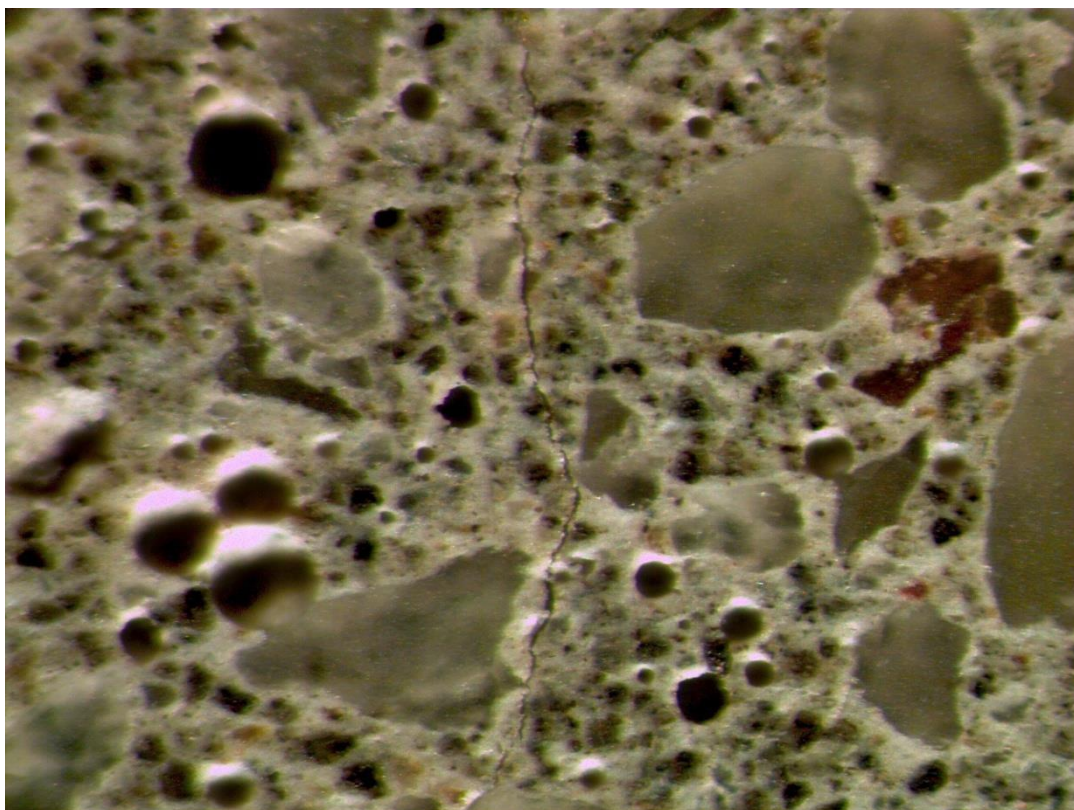
V poslední době (cca 15 let) došlo k výrazným změnám v kvalitě cementu, v používaných přísadách do betonu, technologii zpracování betonu a v neposlední řadě i předpisech a požadavcích na životnost dopravních staveb. Požadavky jsou často postaveny protichůdně, že mnohdy ve snaze dodržet všechny předpisy dochází ke konečnému znehodnocení staveb.

- a) V případě cementů je zde snaha o velmi rychlý nárůst pevností betonu – cementy jsou jemně mleté. To je výhoda pro prefabrikaci, ale v dopravních stavbách dochází díky rychlému vývoji hydratačního tepla k velkému rozdílu teplot uvnitř konstrukce a na jejím povrchu, což vede k častým trhlinám v konstrukcích, ale i k mikrotrhlinám v cementovém tmelu v povrchových oblastech konstrukce.



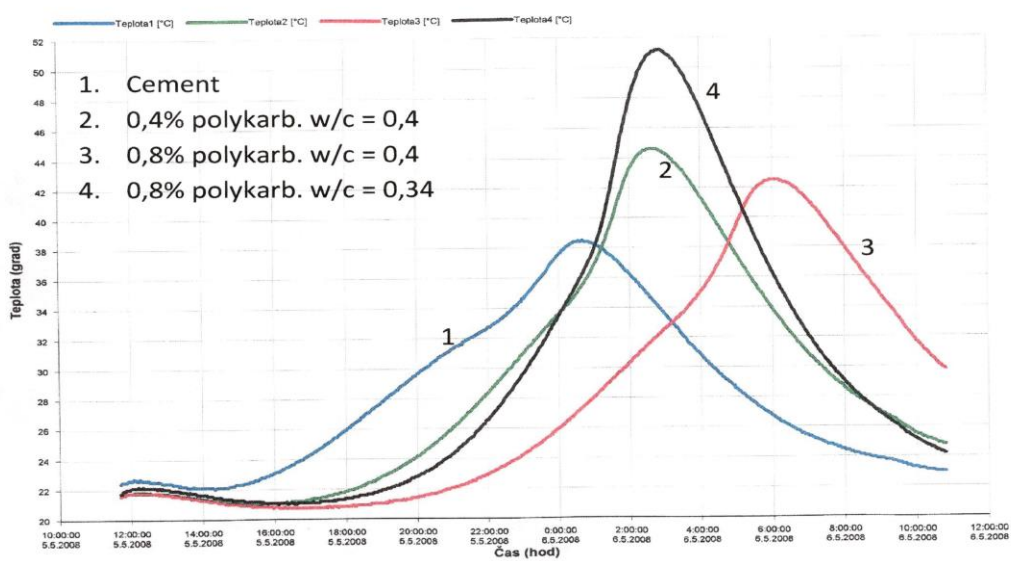
Obr.1 Vývrt z masívní konstrukce po 100 zmrazovacích cyklech – Narušená část teplotním gradientem je 15 cm

- b) Díky vysoké jemnosti mletí dochází často k mikrotrhlinám uvnitř cementového tmelu i v případě, že nedojde k přehřátí betonu (i v kontrolních krychlích).
- c) Z přísad se masívně používají polykarboxyláty, kterými sice oddálíme počátek hydratace, ale následná reakce je pak o to rychlejší.
- d) Povinnost používat na většině míst provzdušněný beton vede k nutnému zvýšení obsahu cementu a tím i zvýšení hydratačního tepla



Obr.2 Mikrotrhliny v betonu(20 μ m) vzniklé vlivem vysoké jemnosti cementu

Měření průběhu hydratace



Obr. 3 Průběh hydratace s přísadami

1.2. Řešení těchto problémů

Nabízí se řada variant řešení – vždy podle velikosti konstrukce, místa uložení, požadavku na příslušnou odolnost a.p. Nabízí se zde konstrukční změny, změny složení cementu, změny složení přísad do betonu, doba uložení v bednění, použití příměsí ... Nejjednodušším a myslím též nejelegantnějším řešením je použití příměsí s latentní hydraulicitou. Beton s nimi reaguje pomalu, což je v případě konstrukcí, které jdou do provozu za dlouhý časový úsek výhodné, díky dlouhé době reakce vzniklé poruchy v betonu postupně zarostou novými hydratačními produkty a cementový kámen se stává pevnějším a odolnějším ve většině korozních prostředí.

Z našich domácích produktů se jako nejvýhodnější jeví vysokopecní struska a popílek.

2. Popílek v betonu dopravních staveb

2.1. Současná legislativa

Popílek pro použití do betonu definují normy ČSN EN 450 – 1 a 2, ČSN EN 206, připravovaná norma ČSN P 732404 a TKP 18. Zatímco normy se nezabývají původem popílku, ale jen jeho kvalitou, TKP 18 dosud povoluje jen černouhelný popílek. V revizi TKP 18 reagujeme na nutnost řešení výše uvedených problémů a tak bude do budoucna povolen popílek vyhovující ČSN EN 450 a betonářským normám s vyloučením popílku ze spaloven, kde je opravdu velká variabilita.

2.2. Doplnující zkoušky

V TKP 18 bylo vyžádáno provést další doplňující zkoušky pro prokázání vhodnosti popílku pro dopravní stavby. Jedná se je o dvě zkoušky – zkouška potřebného množství vody (doplňuje měření zrnitosti popílku) a stanovení k_b hodnoty v konkrétním betonu (nově zavedený koeficient).

2.2.1. Stanovení potřebného množství vody

Zkouška má zajistit, aby použitý popílek nezvyšoval potřebnou dávku záměsové vody a tím nezhoršoval základní vlastnosti betonu (odolnost, vodotěsnost, pevnost). Dávka vody při použití běžného betonářského kameniva nesmí být vyšší než při použití samotného cementu. Připouští se celkem 3 varianty zkoušek:

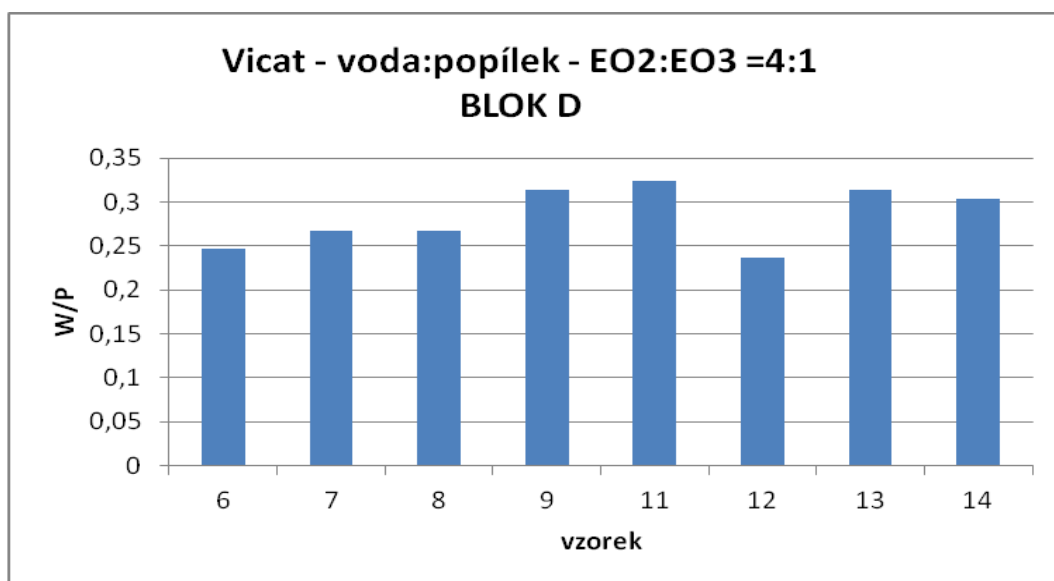
- Zkouška dle ČSN EN 450-1 Příloha B – je sice předepsána jen pro popílek typu S a automaticky se předpokládá, že popílek typu N vyhoví. Vzhledem k tomu, že to není tak automatické, je možno provést tuto zkoušku i pro popílek typu N.

Alternativně lze použít dvě další metody, kterým popílek musí vyhovět.

- Alternativní zkouškou je zkouška dle ČSN EN 196-3 čl.5.2 s tím rozdílem, že se místo cementu použije pouze popílek a měření se provede Vicatovým přístrojem dle této normy. Tato zkouška je jednoduchá a je nutné ji použít pro běžné

kontroly dodávek na betonárce. Kriteřiem vhodnosti použití je, aby dosažená hodnota poměru voda/popílek byla nižší nebo rovna hodnotě 0,31 (to je běžná nejvyšší dávka vody v případě cementu).

- Dřuhou alternativní metodou je porovnání potřebné dávky vody při měření k_b hodnoty. Porovnání se provádí u záměsí 4 a 7, kde směs s popílkem musí mít při stejné zpracovatelnosti stejnou nebo nižší dávku vody než směs pouze s cementem.



Obr.4 Příklad kontroly v elektrárně – průběh několika týdnů

2.2.2. Stanovení k_b hodnoty

K - hodnota uvedená v ČSN EN 206 definuje pucolánovou aktivitu popílků- tedy množství popílků, které se účastní reakce za vzniku tobermoritického gelu. Hodnota v této normě uvedená 0,4 je minimální nutná reaktivita popílků. U některých popílků je tato hodnota podstatně vyšší, což je patrné z chemického složení konkrétního popílků.

K_b – hodnota zahrnuje všechny vlivy popílků na konkrétní beton. Jedná se o - pucolánovou aktivitu, vliv na reologické vlastnosti a s tím spojené množství záměsové vody, utěsnění betonu vlivem vyplnění mikrotrhlin hydratačními produkty ... Jeden vzorek popílků tak má v každé kombinaci cementu, kameniva a vody jinou hodnotu. Toto měření je nutné při průkazných zkouškách, aby bylo prokázáno, že tento dobrý popílek bude mít v konkrétním betonu vlastnosti, které povedou k jeho zkvalitnění. Měření se pro jednoduchost provádí na jemnozrnném betonu.

Princip metody

Princip metody spočívá v porovnání potřebných dávek cementu a popílků pro dosažení stejných pevností u směsí stejné zpracovatelnosti. Pro zkoušky se pro

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

jednoduchost použije pouze jemnozrný beton s drobným kamenivem frakce 0-4 splňujícím příslušná ustanovení ČSN EN 206, ČSN EN 12620 a dalších norem, popílek a cement CEM I 42,5. Jako záměsová voda se použije voda pitná.

Zkušební postup

Stanovení se provede dle ČSN EN 196-1 Stanovení pevnosti cementů s těmito rozdíly:

Složení směsí – dle tabulky P3-2.1

Doporučená konzistence měřená na Haegermannově stolku dle ČSN EN 1015-3 po 15 úderech má být u všech záměsí přibližně stejná s rozptylem ± 5 mm.

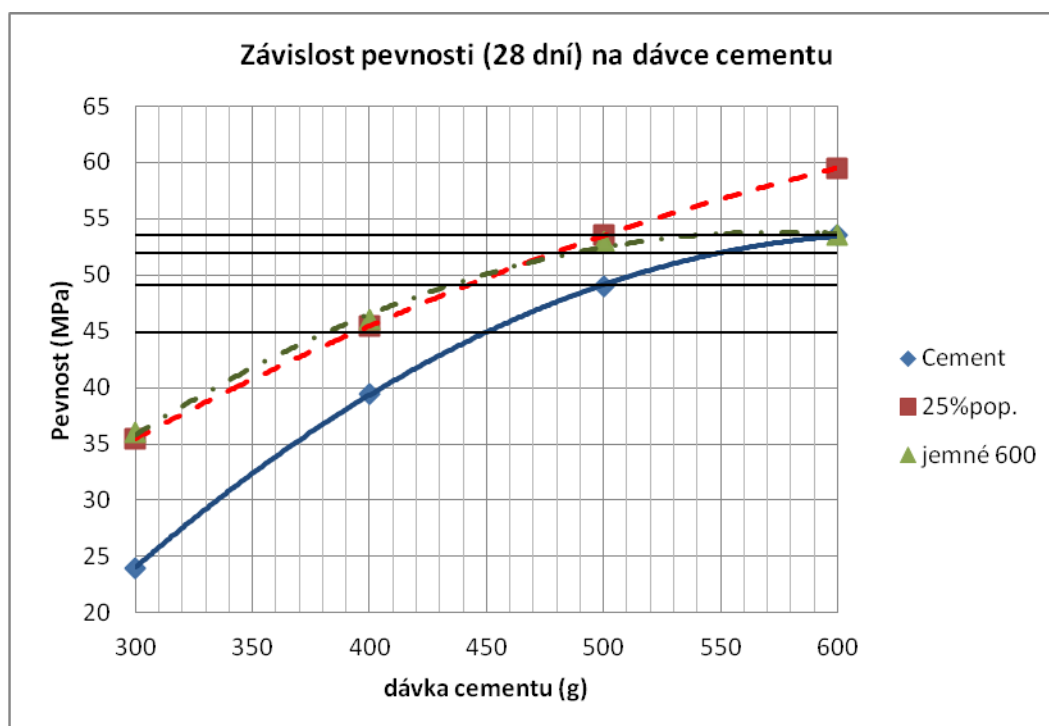
Tabulka 1 Poměry složek pro jednotlivé záměsi (dávky se upraví na objem dopovídající potřebě formy)

Řada	1			1 a 2	2			3			
záměs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CEM I 42,5	300	400	500	600	300	400	500	300	400	500	600
Popílek					300	200	100	75	100	125	150
Kamenivo frakce 0-4	1244	1244	1244	1244	1244	1244	1244	1244	1244	1244	1244
Konzistence (mm)	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5	160± 5
voda	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Po 28 dnech se provede vyhodnocení grafickou metodou. Do jednoho grafu jsou vloženy všechny řady měření, jako závislost dosažených pevností na dávce cementu. Srovnávací hladinou pro řadu se stejným množstvím jemných podílů je pevnost směsi bez popílku dosažená při dávce cementu 600 g, která odpovídá přibližně vodnímu součiniteli 0,45. Tato hodnota odpovídá přibližně dávce cementu v běžném betonu cca 380 kg /m³ což bývá běžná dávka cementu. Srovnávací hladinou pro stanovení k_b hodnoty je dávka cementu odpovídající plné směsi což se u našich kameniv pohybuje v úrovni 450 až 550 g, kde vyhodnocujeme k_b hodnotu ve třech úrovních (450; 500 a 550g). Porovnáním hodnot, ve kterých srovnávací hladina protne jednotlivé křivky, se z poměrů cementu a popílku stanoví k_b -hodnota jako poměrná náhrada cementu popílkem. Výsledkem je průměr ze všech tří měření.

Příklad vyhodnocení je uveden v následujících grafech z běžných měření popílku připravovaného pro betonářské účely v 28 denním zrání.

Příklad 1 – Obr. 5 – běžný popílek



Vyhodnocení varianty s 25% popílku:

Hodnota k_b se počítá z řady 3 následujícím způsobem V místě, kde spojnice trendu protíná srovnávací přímkou se odečte dávka cementu v obou variantách (cement a cement + popílek) .

Tabulka 2

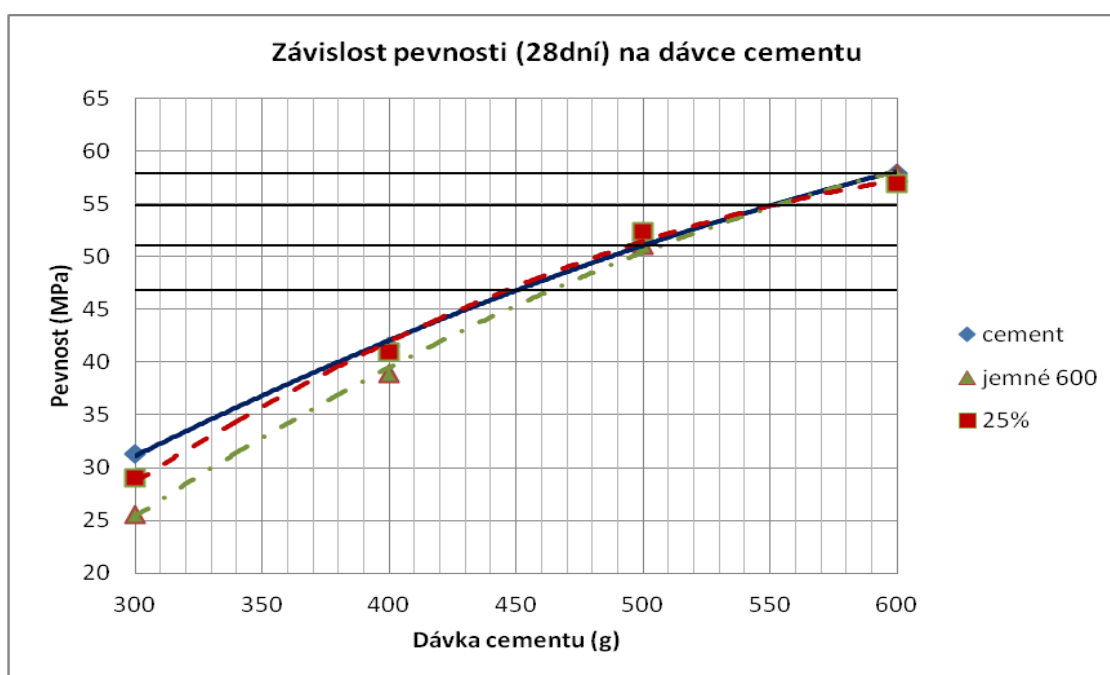
Řada Cement	Řada s 25% popílku			Obě řady	Poměrná náhrada cementu $K_b = (c/p)$	Průměr hodnot
Dávka cementu	Dávka cementu	Dávka popílku (p)	Suma jemnýc h	Rozdíl dávkách cementu (c)		K_b
450	381	95,25	476,25	69	0,72	
500	433	108,25	541,25	67	0,61	0,62
550	487	121,75	608,75	63	0,51	

Vyhodnocení řady se stejným množstvím jemných podílů:

Zde se stanovuje v jaké dávce je cement plně nahrazen popílkem (kdy se k_b -hodnota rovná 1). Toto nastává v dávce 535 g cementu a 65g popílku. To znamená, že až do dávky 11% popílku dojde ve všech parametrech odolností proti koroznímu prostředí ke zlepšení (v betonu jsou eliminovány mikroporuchy). Do této hodnoty je možno použít popílek i pro provzdušněné betony.

Pozn.: Dosud je takto proměřených popílků velmi málo a u těch kde se neměřilo nic, byly často problémy jak s provzdušněním tak s odolností proti CH.R.L. Nicméně popílek, který již je dodáván jako výrobek – ne jako odpad, je již několik let používán pro výrobu betonu C 30/37 XF4 v prefabrikátech pro společnost ČEZ a kromě nutnosti zvýšení dávek provzdušňujících přísad nebyly zjištěny negativní vlivy. 28 denní pevnosti i odolnosti byly srovnatelné s betony bez popílku dlouhodobější zkoušky byly s popílkem lepší než bez popílku.

Příklad 2 – Obr. 6 popílek, který sice splňuje index účinnosti dle ČSN EN 450-1, ale pro konkrétní beton je zcela nevhodný.

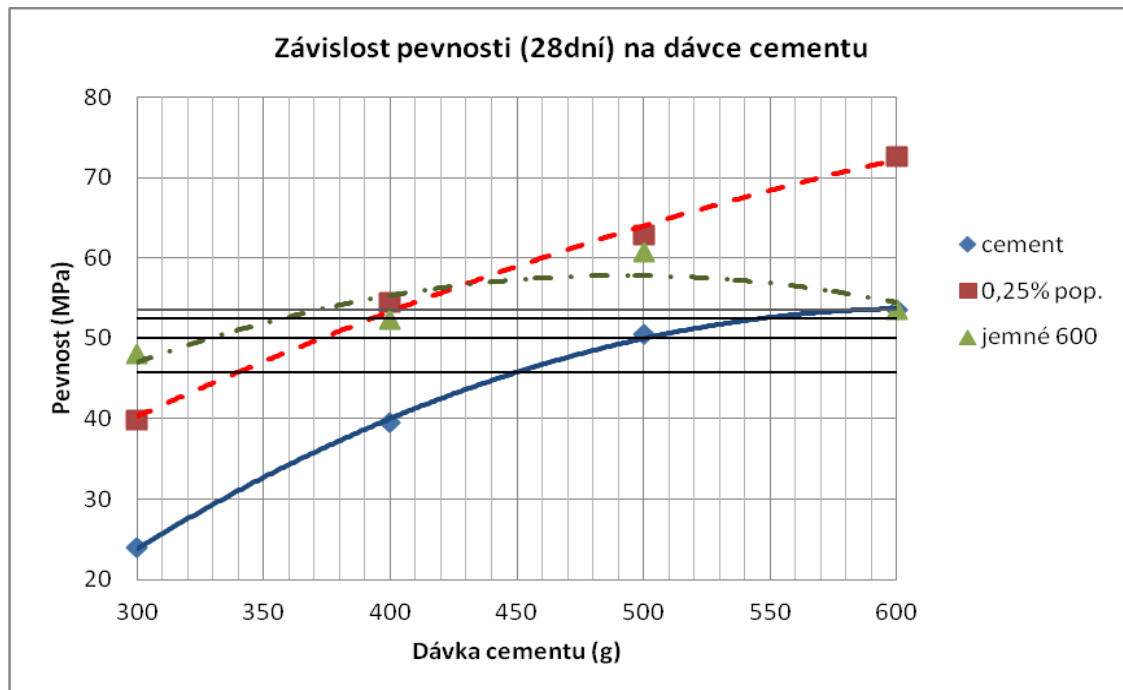


Vyhodnocení s 25% popílku – k_b -hodnota záporná

Vyhodnocení řady se stejným množstvím jemných složek – nedosažena srovnávací hladina

Popílek je pro použití v betonu dopravních staveb nevhodný

Příklad 3 Obr. 7 – velmi kvalitní popílek - vývojový vzorek pro distribuční centrum Tušimice



Vyhodnocení řady s 25% popílku

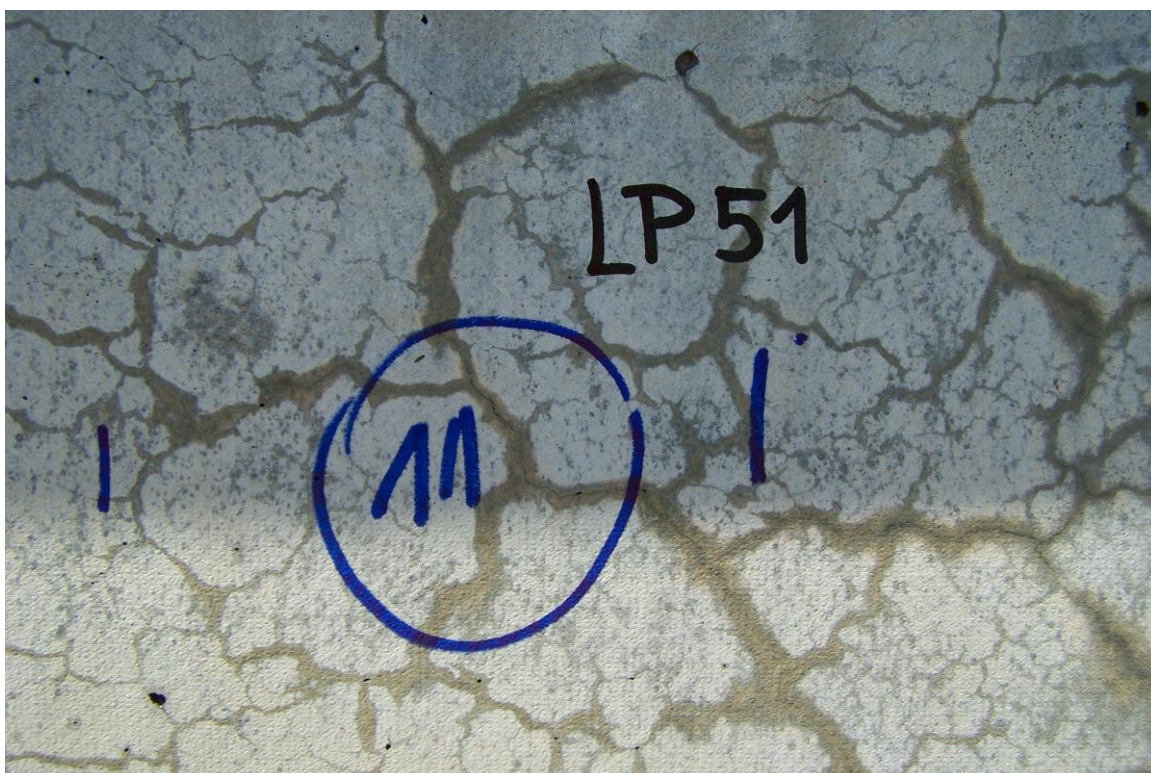
Řada Cement	Řada s 25% popílku			Obě řady	Poměrná náhrada cementu $K_b = (c/p)$	Průměr hodnot K_b
Dávka cementu	Dávka cementu	Dávka popílku (p)	Suma jemnýc h	Rozdíl dávkách cementu (c)		
450	340	85	425	110	1,29	
500	372	93	465	128	1,38	1,42
550	394	98,5	492,5	156	1,58	

Vyhodnocení řady se stejným množstvím jemných podílů – dosažení k_b hodnoty $=1 = 100 \cdot 230 / 600 = 38\%$

Popílek je pro použití v betonu dopravních staveb velmi vhodný. Pro náhradu cementu je však nutno zachovat minimální dávky cementu stanovené v ČSN EN 206 (t.j dávka cementu + 0,4 x dávka popíku).

2.3. Vliv popílku na snížení nebezpečí ASR (alkalicko křemičitého rozpínání)

Je obecně známo, že amorfni křemičitany reagují s alkáliemi za vzniku gelů. Pokud se toto stane ve ztvrdlém betonu, dochází k postupné destrukci betonu díky velkému zvýšení objemu reagujících složek. Na povrchu konstrukce pak vzniká síť trhlin, která je lemována křemičitými gely. To je provázáno velkým snížením tahových pevností betonu. Pokud tato reakce proběhne v době tuhnutí, nemá na beton negativní destruktivní vliv, ale naopak mírně kompenzuje počáteční smrštění betonu. Toho se využívá zejména u sanačních hmot, kde přídatkem mikrosiliky nejen zlepšujeme tixotropní vlastnosti hmoty, ale též mírně kompenzujeme smrštění.

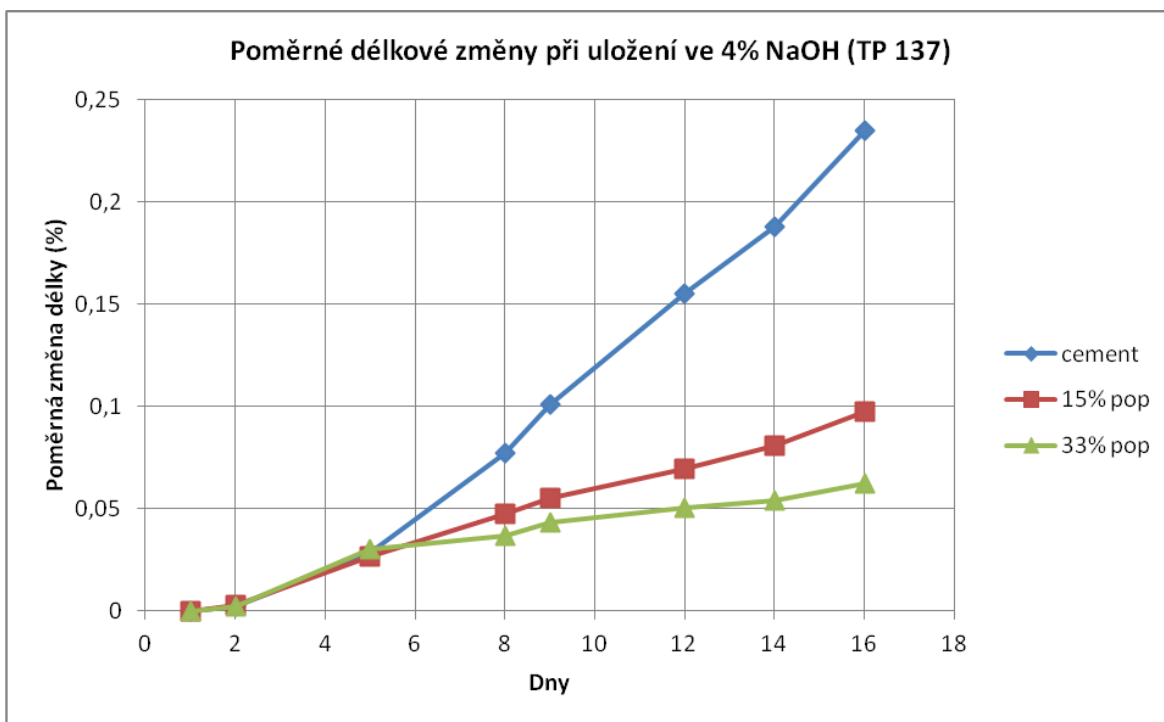


Obr. 8 Příklad ASR na konstrukci

Stejný vliv jako mikrosilika má též popílek, který obsahuje velké množství reaktivního SiO_2 . V řadě zemí je tato vlastnost využívána k zamezení této rozpínavé reakce betonu. Např. v sousedním Německu je v místech s reaktivním kamenivem předepsáno do betonu použít 50kg popílku na 1 m^3 .

Pro ověření těchto tvrzení byla provedena nejtvrdší z předepsaných zkoušek v TP 137 – dilatometrická zkouška dle ASTM C-1260-94 s prokazatelně velmi reaktivním kamenivem. U této zkoušky je za málo reaktivní kamenivo považováno takové, kde

je zvětšení délky vzorků menší než 0,1% za velmi reaktivní pak to, kde je zvětšení délky větší než 0,2%.



Obr. 9 Eliminace vlivu alkálií na reaktivní kamenivo

Z grafu je patrné, že popílek i velmi reaktivní kamenivo posouvá do oblasti použitelnosti (rozpínání menší než 0,1%).

2.4. Alkalita betonu

V betonu je nutné zachovat vysokou alkalitu (nad pH 11) z důvodu ochrany betonářské výztuže. Reakcí popílku s volným vápnem v betonu je obsah tohoto nositele alkality snižován. Přibližně lze spočítat ze složení maximální dávku popílku při které nehrozí výrazné snížení alkality. Uvědomíme-li si, že v portlandském cementu je poměr CaO : SiO₂ přibližně roven 3:1 a v tobermoritickém gelu jen 1,7:1 (ale jsou známé gely, kde je tento poměr i menší než 1,5:1 (C-S-H I)), je zde velké množství volného vápna schopného reakce. Dávka popílku by tedy neměla přesáhnout množství, které může reagovat a ještě zde musí malé množství volného vápna zůstat. pH výluhu zůstává nad hodnotou 11 až do vyčerpání veškerého volného vápna (je zřejmé z acido-bazických reakcí).

Pro zjištění vlivu popílku na alkalitu betonu byl u záměsi s 50% popílku po 90 dnech provedeno měření pH vodného výluhu a tato hodnota se ještě po 90 dnech nacházela v přijatelné oblasti - **naměřené pH bylo 11,7.**

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

3. Závěr

Výsledky testů popílku, který je kontrolován pro použití do betonu, prokázaly, že tato cesta je velmi dobrým příslibem pro zkvalitnění betonových konstrukcí v dopravním stavebnictví. Tyto testy vedly též ke změnám při současné revizi TKP18. Žel nepodařilo se závěry prosadit do revize předpisu TP 137, kde zůstávají dosavadní tvrdé podmínky pro použití cementu a kameniva a to bez možnosti použít příměsi pro eliminaci negativních vlivů.

Literatura

- [1] ČSN EN 206
- [2] ČSN P 732404
- [3] TKP 18 MD ČR
- [4] TP 137 MD ČR
- [5] Lutze, D., vom Berg, W. (Hrsg.): Handbuch Flugasche im Beton
- [6] Doc. Ing. Jan Hlaváč Chemická technologie silikátů

Kontakt

Ing. JAN HORSKÝ tel: 00420 603 540 690, e-mail: horsky@horsky.cz,
Horský s.r.o. Klánovická 286/12 194 00 Praha 9

REDUKCE SMRŠTĚNÍ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH MATERIÁLŮ PROSTŘEDNICTVÍM VYSOKOTEPLTNÍHO POPÍLKU

USE OF LOW CALCIUM FLY ASH FOR THE SHRINKAGE REDUCTION OF ALKALI ACTIVATED MATERIALS

Lukáš Kalina, Vlastimil Bílek Jr., Tomáš Opravil

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická,
Centrum materiálového výzkumu

Anotace:

Článek se zabývá procesem přípravy a studiem vlastností speciálního typu alkalicky aktivovaných materiálů vytvořených výhradně za použití druhotných a odpadních surovin. Předmětem práce je zejména sledování výrazného smrštění těchto materiálů a jeho redukce s využitím vysokoteplotního popílku.

Annotation:

This paper deals with the preparation process and properties of the special type of alkali activated concrete based solely on industrial byproducts or wastes. The aim of this work is especially the observation of significant shrinkage of these materials and its reduction with the usage of low calcium fly ash.

Klíčová slova: vysokoteplotní popílek, smrštění, alkalicky aktivované materiály

Keywords: low calcium fly ash, shrinkage, alkali activated materials

1. Úvod

Alkalicky aktivované materiály jsou dobře známé již řadu let. Nicméně jejich širší použití ve stavebním průmyslu je omezeno vysokou cenou vstupních surovin, zejména pak alkalických aktivátorů, jakými jsou například hydroxidy nebo vodní skla. Existují však i alkalické odpady, které lze využít jakožto aktivátor, což nám dává možnost vytvořit alkalicky aktivované betony složené výhradně z odpadních a sekundárních surovin. Tyto netradiční betony mají výborný potenciál využitelnosti ve stavebnictví a to zejména díky dobrým mechanickým vlastnostem a nízkou cenou. Přesto však vykazují určité technologické omezení, které je nutno vyřešit. Jedním z nich je i vysoké smrštění, kterému se věnuje tato práce.

2. Experimentální část

Hlavními materiály při přípravě alkalicky aktivovaného betonu byly vysokopecní (VP) struska s měrným povrchem $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ (Kotouč Štramberk, s.r.o.) a vysokoteplotní popílek produkovaný v tepelné elektrárně Počerady. Chemické sloužení výchozích vstupních surovin vystihuje Tabulka č. 1.

Tabulka 1.: Chemické složení vstupních surovin / hm. %

materiál	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
VP struska	34,7	9,1	41,1	0,4	0,9	10,5	1,4	0,3	1,0	0,6
popílek	47,3	29,8	4,3	0,9	1,5	1,3	1,1	12,2	1,4	0,2

Jako aktivátor byl využit vysoce alkalický odpadní materiál s obsahem Na₂O $6,8 \pm 0,3$ hm. %. Kamenivo obsahovalo frakce 0/4; 4/8 a 8/16.

Alkalicky aktivovaných betony byly namíchány za použití betonářské míchačky (BS LBM 75), kdy všechny používané suroviny byly míchány dohromady po dobu 9 minut. Čerstvý beton byl vpraven do ocelových forem (10 × 10 × 10 cm; 7,5 × 7,5 × 29 cm) a nechán zrát po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Po odformování byly vzorky uloženy ve zrací komoře s relativní vlhkostí přesahující 99 % po dobu 7 dnů. Poté byly ponechány v laboratoři s teplotou přibližně 20 °C a vlhkostí 45 %.

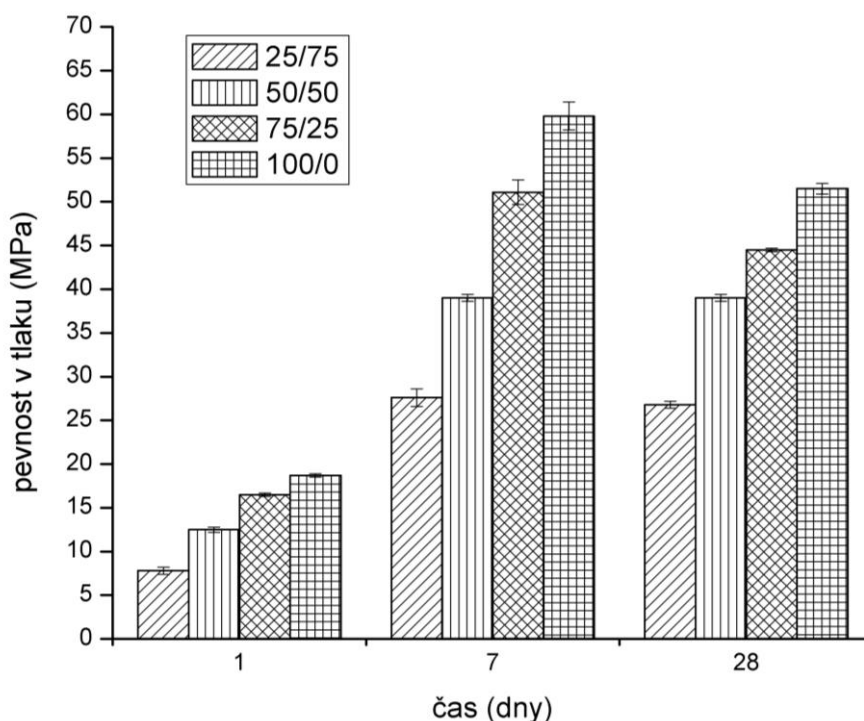
3. Výsledky a diskuze

3.1. Mechanické vlastnosti

Testování pevností v tlaku připravených vzorků proběhlo na základě normy ČSN EN 12390-3. Vývoj pevností s různou náhradou vysokoteplotního popílku je zobrazen na obrázku č. 1. Je patrné, že pevnost v tlaku se snižuje se zvyšujícím se

přídavkem popílku. Tento trend pokračuje i po 7 dnech stáří vzorků. Po 28 dnech při uložení v laboratorních podmínkách se však situace výrazně mění. Na vzorcích, u kterých nebyl využit vysokoteplotní popílek, nebo jen v náhradě 25 hm. %, bylo pozorováno výrazné množství trhlin, což vedlo i ke snížení pevností. Naopak u vzorků s obsahem popílku 50 a 75 hm. % nedošlo k žádnému poklesu pevností, nicméně ani k jejímu nárůstu.

Zpracovatelnost záměsí, testovaná na základě normy ČSN EN 12350-5, se obecně zhoršovala s rostoucím přídavkem popílku. Zatímco čerstvý beton, který neobsahoval popílek, příslušel do třídy F4 dle klasifikace podle rozlití, záměsí s 50 hm. % popílku vykazovaly třídy F2, respektive F1 v případě 75 hm. % náhrady.

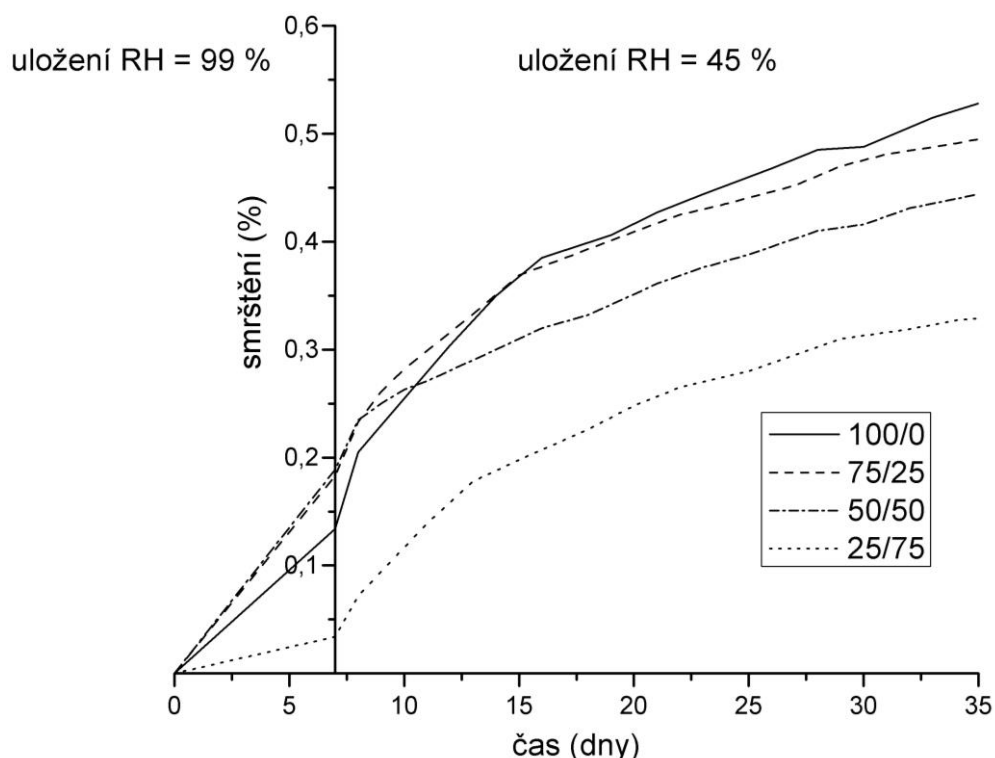


Obrázek 1.: Vliv přídavku vysokoteplotního popílku na vývoj pevností alkalicky aktivovaných betonů

3.2. Smrštění

Testy smrštění probíhaly na základě normy ASTM C596. Výsledky vývoje smrštění vystihuje obrázek č. 2. Z grafu je velmi dobře patrné, že všechny vzorky obsahující popílek vykazují snížení smrštění oproti referenčnímu betonu vzniklého výhradně alkalickou aktivací vysokopecní strusky. Podstatné snížení smrštění je patrné u vzorků s 50 a 25 hm. % náhradou popílku. Jedním z možných vysvětlení změn smrštění závislejícím na hmotnostním poměru VP struska/popílek může být odlišnost v pojivových fázích jednotlivých systémů. Zatímco hydratačním produktem alkalicky aktivované vysokopecní strusky je především CASH gel,

pojivová fáze alkalicky aktivovaného vysokoteplotního popílku je tvořena převážně NASH gelem [1]. Charakter těchto dvou pojivových fází je poněkud odlišný, což může ovlivnit distribuci velikosti pórů matrice a tím i smrštění, které je mimo jiné právě na distribuci velikosti pórů závislé [2]. Svou roli zde hraje také tzv. „zřed'ovací efekt“, kdy s vyšším přídatkem popílku na úkor strusky za laboratorních teplot klesá množství pojivové fáze v materiálu.



Obrázek 2.: Vliv přídatku vysokoteplotního popílku na vývoj smrštění alkalicky aktivovaných betonů

4. Závěr

Bylo zjištěno, že částečná náhrada vysokopecní strusky v alkalicky aktivovaných systémech vysokoteplotním popíkem vede ke snížení účinku smrštění. Zajímavé výsledky vykazuje směs s 50 hm. % náhradou VP strusky, kdy nastává redukce smrštění a zároveň nedochází ke snížení mechanických vlastností připravených betonových dílců. Měřené smrštění je však i přesto stále velmi vysoké, a proto je zapotřebí v této oblasti dalšího výzkumu.

Poděkování

Tato práce je financována v rámci projektu: Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj, r.č. LO1211, za finanční podpory Národního programu udržitelnosti I (Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

Literatura

- [1] PROVIS, J.L.; MAYERS, R.J.; WHITE, C.E.; ROSE, V.; VAN DEVENTER J.S.J.: X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. In Cement and Concrete Research 42. 2012. p. 855 - 864. ISSN 0008-8846.
- [2] COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G.: Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. In Cement and Concrete Research 30. 2000. p. 1 401 - 1 406. ISSN 0008-8846.

Kontakt

Ing. Lukáš KALINA, Ph.D., tel: 00420 541 149 426, e-mail: kalina@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno.
Ing. Vlastimil BÍLEK, tel: 00420 541 149 426, e-mail: xcbilekv@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno.
Ing. Tomáš OPRAVIL, Ph.D., tel:00420 541 149 423, e-mail: opravil@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

POPÍLEK JAKO VHODNÁ SOUČÁST INJEKTÁŽNÍCH SMĚSÍ PRO SANACE SYPANÝCH HRÁZÍ

ASH AS A SUITABLE COMPONENT GROUTS FOR REMEDICATION EARTH DAMS

Kociánová Magdaléna, Černý Vít, Drochytka Rostislav

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Anotace:

Těsnění písků nebo štěrkopísků chemickými injekcemi je známo a používáno již dlouhou dobu. Chemické injektáže bývají ovšem finančně nákladné, proto je na snaze hledat nové hmoty a metodiky uspořádání injekčních prací. Možné snížení ekonomického hlediska směsi je nahrazení klasických jíílů. Jako vhodná alternativa klasických jíílů je do určité míry využití druhotných surovin. Především se jedná o elektrárenský popílek.

Annotation:

The technology of sealing sand and gravel by chemical injection has been known and used for a long time. Chemical grouting is however expensive, that is why we are trying to find new materials and methods of injection. Replacement of classical clay is possible reduction of economic terms. As a suitable alternative of classical clay is the use of secondary raw materials. Above all it is fly ash.

Klíčová slova: *Injekční směs, sypaná hráz, klasická injektáž, jííl, popílek, vápno*

Keywords: *Grouting mix, embankment dam, classical grouting, clay, ash, lime*

1. Úvod

Sypané hráze dle [1] patří mezi nejjednodušší typ vodních děl. V ČR se z hlediska četnosti se vyskytují v největším měřítku. Jedná se ve většině případů právě o hráze malých vodních děl, jako jsou rybníky, meliorační nádrže apod. Výstavba sypaných hrází byla největší v 60. až 90. let 20. století, proto u nich často dochází k průsakům a ztrátám stability. Tyto jevy byly nejvíce pozorovány v letech 1997 a 2002 kdy proběhly katastrofické povodně. Je proto velmi žádoucí věnovat se jejich sanacím. Vzhledem k tomu, že se velmi často jedná o poměrně malá vodní díla a jejich četnost je vysoká, byla vybrána jako optimální technologie sanace klasickou injektáží. Technologie byla vybrána na základě toho, aby nedocházelo k zatěžování a porušování hráze samotným pojezdem či prováděním injektážních prací a na základě optimalizačního výpočtu. U porušených hrází dochází k prosakování, což může mít katastrofické následky. Jejich projev se může objevit během týdnů či měsíců. Proto je tedy nanejvýš nutné pečlivé sledování a případné zabezpečení hráze.

Z hlediska výběru technologie provádění sanace sypaných hrází je účelné volit takovou technologii, která nebude svým technickým prováděním sanace způsobovat další poškození hráze.

Při návrhu vhodného materiálového složení injekční směsi je kladen důraz na využití vedlejších energetických produktů, které budou sloužit jako částečná náhrada jílu. Při výběru vhodných surovin je pro vyplnění vzniklých nespojitostí (kaveren, prasklin atd.) v hrázích, důležitá jemnost těchto materiálů a to především z hlediska vnikání a zaplnění směsi do nejmenších dutin.

2. Charakteristika injektážní směsi

Má-li těsnění sypaných hrází dobře plnit svoji funkci, musí být dle [2] přizpůsobena injekční směs zvolenému typu hráze a vyhovovat mnohým místním podmínkám. Vždy je nutné navrhnout injekční směs tak, aby byla vhodná pro dané přírodní podmínky. To může být docíleno např. volbou staviva, úpravami technologických postupů a dále volbou poloh těsnící konstrukce v hrázi.

Verfel, J. ve své knize uvádí [3], že těsnění písků nebo štěrkopísků právě pomocí chemických injekcí je známo již dlouhou dobu. Tyto injekční směsi ovšem vedou ke zvyšování nákladů. Zároveň injekční směsi na bázi cementu mnohdy nevedou k žádoucím výsledkům. Je proto na snaze hledat nejen nové hmoty, ale i nové metodiky uspořádání injekčních prací. Pro dosažení úspory chemických produktů se do směsi přidává cement a jíl. Z historického hlediska byly jílocementové směsi nejen kvalitnější, ale také měly tendenci dobře vnikat do nesoudržných náplavů. U takto navržených směsí pak nebyla potřeba chemického dotěsnění.

Existuje řada typů směsí, jež je vhodná pro utěsnění náplavů. Jedná se o jílocementové suspenze až po chemické směsi ze syntetických pryskyřic. Při

výběru směsí se vždy vychází z křivek zrnitosti materiálů obsažených ve směsi a dále z injektovaného prostředí, měrného povrchu zrn, procenta pórovitosti atd.

U nesoudržných zemin je důležitý správný návrh směsi a její načerpání. Ve formě, v jaké je vyrobena, musí v zaplněném prostoru zatuhnout. Z toho můžeme usuzovat, že při injektáži nesmí dojít k sedimentaci jednotlivých pevných fází.

Dle [4] jsou to především jílocementové a jílovápenné směsi, které při správném návrhu nesedimentují, jsou dostatečně tekuté a po načerpání mají dostatečnou odolnost proti vyplavení. Dosažení všech těchto podmínek není v praxi ovšem mnohdy tak jednoduché.

Při injektování dochází k tomu, že se spotřebovává velké množství směsi. Proto, pokud je účelem dobře a ekonomicky splnit záměr, je potřeba správně navrhnout a zvolit druh směsi.

Z hlediska hodnocení hlavních parametrů injekčních směsí patří mezi důležité parametry konzistence pomocí Marsh kužele, mez tekutosti a dekantace neboli odstoj vody. Pro použití injektáže jsou vhodné pouze stabilní suspenze, jelikož u nich nedochází k dekantaci. Mezi takovéto stabilní suspenze patří podle [4]:

- jílocementové směsi z jílu nebo bentonitu,
- suspenze z jílu nebo bentonitu stabilizované chemicky (pouze pro utěšňování),
- cementové suspenze z velmi jemného cementu.

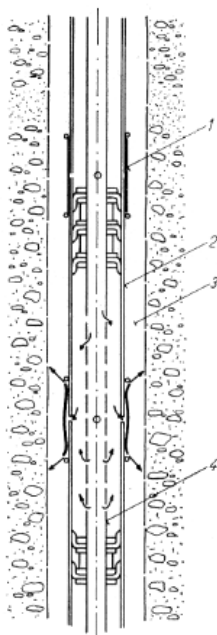
3. Injektování nesoudržných zemin

Při těsnění štěrkopískových náplavů je injekční směsí možné vyplnit pouze propustnější horizonty. Aby nedocházelo ke vzniku průsaků, je potřeba takto vzniklé náplavy tvořící nehomogenní vyplnění a póry zainjektovat. Proces injektáže spočívá ve vytvoření dostatečně široké clony. To může být dosaženo provedením víceřadé injekční clony. Při injektování se postupuje tak, že se nejprve zainjektují krajní řady a následně vnitřní. Provedení tímto způsobem je z toho důvodu, aby při injektování vnitřních řad nedocházelo k unikání injekční směsi z prostoru clony. Touto metodou je následně dosaženo utěsnění náplavů. Injekční směs se tak volí podle propustnosti prostředí, které je potřeba zainjektovat. Většinou se vychází z křivek zrnitosti materiálů tvořící injektážní směs.

3.1. Injektování pomocí manžetových trubek

Jedním z ekonomicky a technologicky nejvhodnějších způsobů provádění oprav hrází je využití technologií klasickou injektáží, která se provádí pomocí manžetových trubek. Využití právě této metody je velice rozšířené. Je to z hlediska jednoduchosti a také účinnosti této technologie. Metoda injektování pomocí manžetových trubek se dle [3] a [5] využívá právě pro injektování nesoudržných zemin. Technologický postup provádění umožňuje dostatečné zainjektování náplavů. První použití a vývin této metody byl patentován firmou Solétanche. Injektáž štěrkopísků se provádí podle [5] takovým způsobem, že se nejprve provede vyhloubení vrtu, který sahá až do konečné hloubky hráze. Následuje jeho

vyčištění. Poté se vyhloubený vrt vyplní zálivkou tak, že se do vrtu osadí manžetové trubky a za současného vytahování výpažnic se dolévá zálivka. Po zatvrdnutí zálivky (cca 3 dny) se vypláchne vnitřek manžetové trubky. Pokud je zálivka zatvrdnuta může být zapuštěn do manžetové trubky dvojitý obturátor a provede se injektování. Uvedený postup je zobrazen na následujícím Obrázku 1.



Vystrojení vrtů manžetovými trubkami:

- 1 – pryžová manžeta
- 2 – manžetová trubka
- 3 – zálivka
- 4 – dvojitý obturátor s manžetami

Obrázek 1.: vyhloubení vrtu manžetovými trubkami [5].

Injektáž pomocí manžetových trubek a zálivky zabraňuje dle [5] pronikání injekční směsi podél vrtu. Nedochozí tak k pronikání směsi nad injektovanou etáž nebo pod ní. Důležité je aby se směs šířila do stran. Výhodou této metody je možnost vrátit se na již zainjektovaný úsek a provést doinjektování. Další výhodou je to, že do jedné etáže je možno čerpat různé chemické druhy směsí (od jílocementových až po chemické). Tato metoda patří mezi velice hospodárné.

3.3. Metodika zkoušek

Pro možnost stanovení složení vhodné injekční směsi, je nutná řada zkoušek v laboratoři, kde se na jejich základě určí množství jednotlivých složek, vzájemné spolupůsobení atd. Předpis je nutno stanovit pro každou stavbu, neboť i jen změna chemismu vody nebo jílové složky může změnit složení injekční směsi. Při zkoušení zjišťujeme *konzistenci, viskozitu, dekantaci, pevnost v prostém tlaku* a další.

Nejprve se provádějí vlastnosti materiálů pro návrh injekční směsi. Především se jedná o *stanovení velikosti zrn*. Dále se provádějí vlastnosti injektážní směsi v čerstvém stavu. Zde můžeme zahrnout stanovení *meze tekutosti, konzistenci, viskozitu, dekantaci a objemovou hmotnost*. Na závěr se provádějí zkoušky

v zatvrdlém stavu. Jedná se o stanovení *pevnosti v tlaku, objemové hmotnosti, smrštění, propustnosti – koeficientu filtrace, ekotoxicity a vyluhovatelnosti.*

4. Injektování nesoudržných zemin

Je známo, že hlavní surovinou je při injektování jílu. Díky svému mineralogickému složení a jemnozrnnosti tvoří základní stavební jednotku injekční směsi. Při provádění injekčních prací je spotřeba směsi velká, proto je vhodné volit materiály, které jsou v rámci provádění injektáže dostupné. Je to především z toho důvodu, aby se neprodražovaly náklady na provádění. Jak je uvedeno v [6] suroviny by pro injektážní směsi mohly být rozděleny do tří hlavních kategorií:

- těsnící látky – vysoký bobtnací tlak, nízký koeficient filtrace,
- pojiva – vysoká pevnost v tlaku a tahu za ohybu,
- plniva – optimální maximální objemová hmotnost při dané vlhkosti.

Důležitým předpokladem u výsledné směsi je její plasticita. Podle francouzských odborníků Cambefort, Ischy, Caron [5] může vyhovět pro výrobu jílocementové, jílovápněné nebo jílochemické směsi jílu, jehož mez tekutosti se pohybuje okolo hodnoty minimálně 60 %.

4.1. Jíl Ge

Při návrhu injekční směsi se musí věnovat velká pozornost výběru vhodného jílu. Je to především z hlediska granulometrie, kdy by dle [2] jíl neměl mít více než 5 % zrn průměru 0,02 mm a větších. Jíl Ge je typickým představitelem montmorilloniticko – illiticko – kaolinitického jílu. Mez tekutosti jílu Ge se pohybuje okolo 85 %. Obsahuje podstatné množství montmorillonitu, illitu a kaolinitu. Přítomnost illitu udává jílu Ge jeho plastické vlastnosti, díky kterým jej můžeme dle odkazu na normu ČSN 75 2410 zařadit do kategorie hlín s velmi (až extrémně) vysokou plasticitou. Pro velmi dobrým vlastnostem jílu (bobtnavost, plasticita, mineralogické složení, granulometrie) jej volíme jako hlavní materiál při návrhu injekčních směsí.

4.2. Vysokoteplotní popílek, fluidní popílek

Z ekonomického hlediska je snahou nahradit hlavní surovinu, kterou je jíl, pomocí alternativní, která bude plnit podobné funkce a nebude zhoršovat parametry směsi. Vhodným představitelem alternativních materiálů je právě popílek. Výběr popílků byl na základě jejich perspektivity.

V rámci laboratorního měření byl ověřován vysokoteplotní popílek (též označení klasický popílek - KP) a fluidní popílek (též označení FP). Vysokoteplotní popílek reprezentuje nový zdroj, proto byl zvolen jako alternativní náhrada jílu. Jedná se o popílek z klasického způsobu spalování (1400 °C až 1600 °C), který se vyznačuje hlavně obsahem β -křemene a mullitu ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$). U tohoto popílků převládá množství jemnozrnných částic pod hodnotu 0,045 mm a převážné množství

roztavených skelných částic. Což umožňuje použití tohoto popílku jako vhodná částečná náhrada jílu Ge. Nepravidelný, kulovitý tvar částic s hladkým povrchem ovlivňuje reologické vlastnosti injekční směsi, která má tendenci lepší zpracovatelnosti. Sklovitá fáze svým obsahem ovlivňuje především reaktivitu popílku s CaO nebo cementem.

Dále se pro srovnání s vysokoteplotním popílkem ověřovaly vlastnosti fluidního popílku. Popílek vzniká na základě fluidního spalování mletého paliva s přísadou vápence případně dolomitu, při teplotě okolo 850 °C. Výsledný popílek je pak tvořen směsí popela z původního paliva, nezreagovaného činidla (CaO s případnými zbytky CaCO₃), síranu vápenatého, produktů reakce popeloviny s CaO a nespáleného paliva (viz Tabulka 1). Ve srovnání s vysokoteplotním popílkem se CaO ve fluidním popílkem nachází v nezreagované formě, tzn. jako měkce pálené vápno. Přítomný CaO je velmi reaktivní. Jemné podíly jsou v procesu spalování unášeny spalinami ve formě úletu a hrubší částice zůstávají ve spalovacím procesu. Fluidní popílek je pak z hlediska granulometrie velmi jemnozrný, s významným podílem částic pod hodnotu 0,063 mm, a je tedy vhodný jako částečná náhrada jílu Ge. Vlastnosti popílků jsou dány především typem spalovaného materiálu. Pro znázornění chemického složení a fyzikálních vlastností popílků je uvedena Tabulka 1.

Tabulka 1.: Chemické složení a fyzikální vlastnosti popílků.

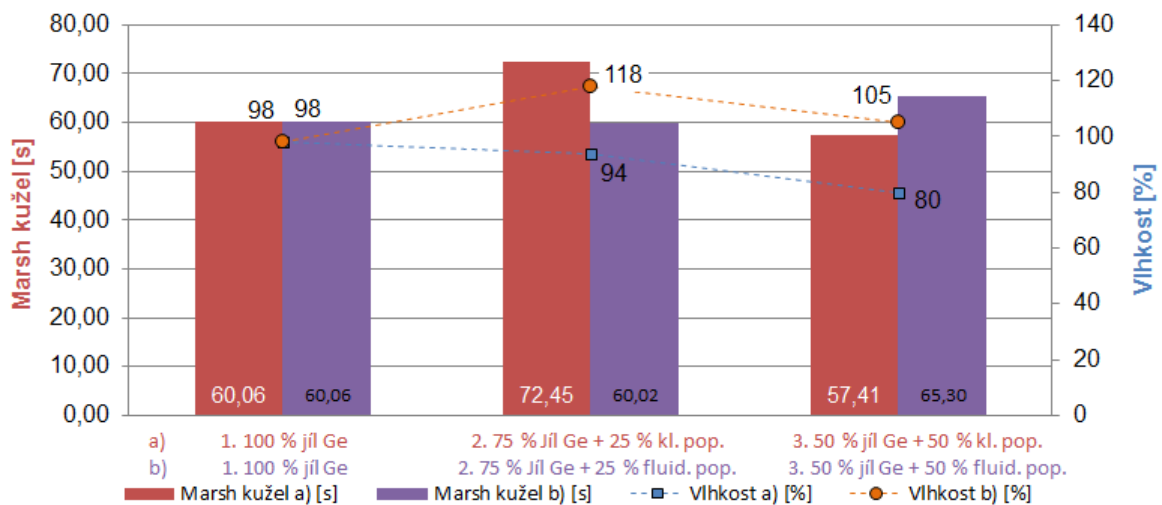
Název	Chemické složení [%]					Fyzikální vlastnosti	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	0,063 mm [%]	Sypná hmotnost setřesená [kg·m ⁻³]
KP	48,3	22,8	16,6	0,5	3,7	62,43	1010
FP	27,6	17,5	5,63	7,57	30,4	33,72	640

5. Směsi na bázi jílu Ge, klasického popílku a fluidního popílku

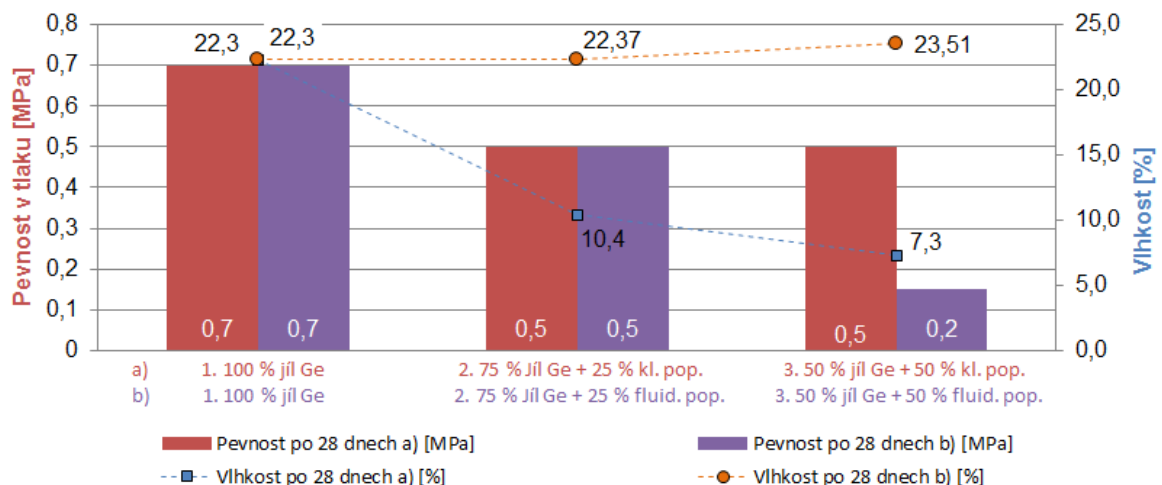
Na následujícím grafu jsou uvedeny receptury, které názorně ukazují, jak se mění nutná příměs vody pro zachování konzistence dle Marshe v rozmezí 60 ± 20 s. Jako základní surovina byla použita standardní kvalita jílu Ge (montmorilloniticko-ilitický), který byl mísen s vysokoteplotním a fluidním popílkem (25 %, 50 %).

Z Obr. 2. můžeme vidět, že s přibývajícím množstvím popílku docházelo ke snižování potřebného množství vody. Díky kulovitému tvaru částic klasického popílku byly ovlivňovány reologické vlastnosti směsi. Jednalo se o zlepšení tekutosti. Jíl má tendenci díky větší mezi tekutosti na sebe vázat větší množství vody, což se projevilo i na samotné konzistenci. V porovnání fluidního popílku s vysokoteplotním, můžeme vidět, že s přidavkem fluidního popílku rostlo potřebné množství vody, pro stanovení konzistence pomocí Marsh kužele. Přítomnost

fluidního popílku nad 50 % zhoršovala reologické vlastnosti směsi, díky čemuž se zvyšovalo potřebné množství vody. Bylo to ovlivněno přítomností vyššího množství CaO v popílku, který okamžitě reaguje ve styku s vodou. S přibývajícím množstvím fluidního popílku docházelo stejně jako u klasického ke zvyšování dekantace. Proto je při návrhu směsi vhodné volit takové množství popílku, které nebude zvyšovat odstoje vody, ale zároveň částečně zlepšit reologické vlastnosti směsi. Optimální bylo volit množství popílku do cca 25 %. Můžeme říci, že přídavek více jak 50 % popílku je neefektivní, jelikož se zhoršují parametry směsi.



Obrázek 2.: Závislost viskozity na vlhkosti suspenzí na bázi jílu Ge, klasického popílku a fluidního popílku.



Obrázek 3.: Závislost pevnosti a vlhkosti po 28 dnech zrání směsí jílu Ge, klasického popílku a fluidního popílku.

Celkově bylo zaznamenáno, že se zvyšujícím se množstvím popílku docházelo k výraznému snižování pevnosti. Jíl spolu s popínkem tvoří méně pevné vazby, jež jsou důsledkem poklesu pevnosti. I zde je tedy zřejmé, že optimální množství popílku, které je do směsi vhodné přidat se pohybuje okolo 25 %. Směsi s přídatkem 25 % vysokoteplotního a fluidního popílku měly srovnatelné pevnosti. Největší pevnost měl pak samotný fluidní popílek. Bylo to z důvodu obsahu většího množství reaktivního CaO, který je u fluidních popílků nositelem pevnosti.

6. Praktické ověření technologie

Tato kapitola se věnuje praktickému ověření laboratorně testovaných materiálů v praxi. Pro ověření technologie byla vybrána sypaná hráze, u které byly dlouhodobě zaznamenány zvýšené průsaky a porušení stability hráze. Na hrázi bylo provedeno nedestruktivní měření homogenity hráze a podle výsledků bylo rozhodnuto o způsobu aplikace nové technologie. Zároveň se provedl odběr zemin pro charakterizaci prostředí a laboratorní optimalizaci zvolených receptur pro danou lokalitu.

6.1. Pilotní ověření (Geofyzikálním způsobem)

Pro měření prostředí hráze bylo použito geofyzikálních metod, jež jsou ovlivněny měřeným fyzikálním polem. Charakter pole nám určuje metodu geofyzikálního průzkumu. Geoelektrické metody patří mezi nejpoužívanější pro zjištění geologického a geofyzikálního prostředí. Tyto metody využívají různých elektrických umělých i přirozených polí jak stejnosměrných, tak i obecně časově proměnných (elektromagnetických). Měří se měrný odpor či měrná vodivost. Měrný odpor závisí na obsahu vody v pórech zeminy a na kontaminaci porézní vody.

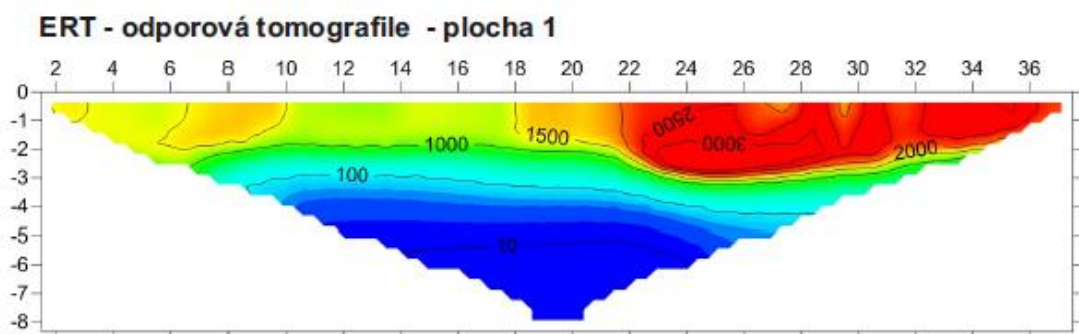
Měření hráze se provádí pomocí metody *odporové tomografie*. Metoda je založena na měření rezistivity zeminy pomocí elektrod. V následujících obrázcích jsou uvedeny ilustrativní snímky měření.



Obrázek 4.: Detail ukotvení měřící sondy



Obrázek 5.: Linie měřících sond včetně měřícího zařízení



Obrázek 6.: Grafické znázornění výsledků stanovení odporové tomografie

Výsledky ukazují výrazné průsaky vlivem nehomogenity od 22. metru měření v podélném směru hráze, kdy lze předpokládat jejich pokračování minimálně dalších 6 metrů.

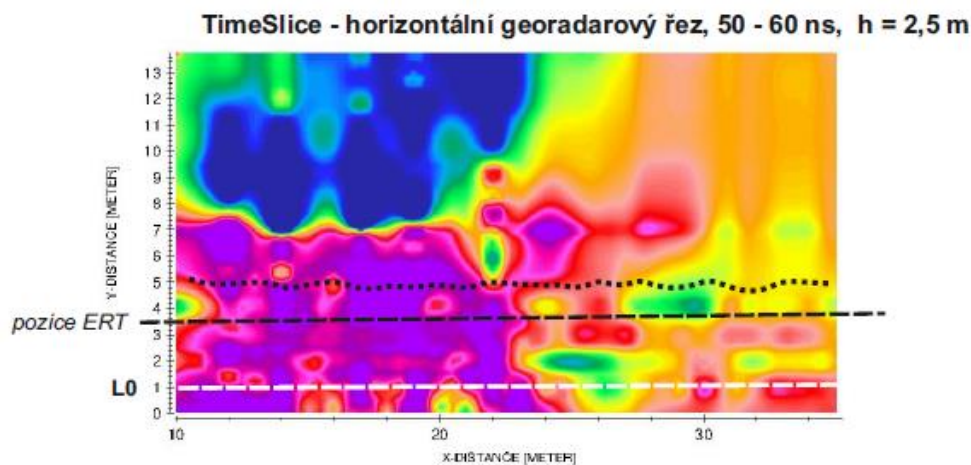
Další metodou možnosti ověření stavu sypané hráze je moderní metoda využívající *georadaru*. Zařízení dokáže určit rozhraní mezi jednotlivými vrstvami zeminy. Většinou se jedná o vertikální sondování, pomocí něhož lze během krátké doby změřit rychlost šíření elektromagnetických vln v jednotlivých vrstvách. Na základě získaných výsledků měření se provede vyhodnocení hráze. V následujících obrázcích jsou uvedeny prováděné měření.



Obrázek 7.: Měřící zařízení s 100MHz anténami



Obrázek 8.: Měření podélného profilu georadarem



Obrázek 9.: Horizontální georadarový řez, 50 – 60 ns, h = 2,5 m

Výsledky plošného měření georadarem potvrzují předchozí předpoklady, kdy byla od 22. metru zaznamenána významná změna v materiálové struktuře. Vzhledem k rozsahu nespojitostí lze konstatovat, že v tomto místě je nutné provést injektáž šachovnicovým způsobem, s počátkem v místě 22. metru s doporučenou celkovou délkou injektáže 20 m a hloubkou injektáže 5 m.

6.2. Optimalizace vybraných receptur pro danou lokalitu

Další parametr, který se před zahájením injektážních prací sleduje je zrnitost zemin (dle ČSN ISO/TS 17892 - 4 Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemin – Část 4: Stanovení zrnitosti zemin). Granulometrické složení se znázorňuje graficky pomocí křivky zrnitosti. Optimalizace vybraných receptur pro konkrétní lokalitu je pak na základě granulometrie konkrétní lokality. Rozhodujícím parametrem směsi byl zvolen koeficient filtrace, pevnost, reologie apod.

Na základě zhodnocení výsledků jsou přizpůsobeny stávající receptury příslušné lokalitě. Jako základní injektážní směs pro výše zmíněnou sypanou hráz byla vybrána směs složená z jílu Ge a fluidního popílku. Vybraný popílek je jemnější než vysokoteplotní popílek. V případě použití popílku v množství do 25 % je předpoklad kvalitního vyplnění všech nespojitostí a pórů v prosakující struktuře hráze. Díky obsahu volného podílu CaO v množství až 20 % dosahují směsi s vyšším podílem popílku vyšších pevností a nedochází u nich k výrazným dekantacím. Pro laboratorní ověření byly vybrány tři receptury s procentuálním zastoupením popílku 0, 25 a 50 % (viz kapitola 5.). Na základě dosažených výsledků pak byla vybrána optimální směs pro ověření při injektážních zkušebních úsecích hráze. Výsledky koeficientů filtrace korespondují s jemností použitých složek. Jíl Ge spadá do velmi nepropustných zemin a směs s popílkem bezpečně splňuje kritérium zařazení do kategorie nepropustných. Na základě zkušeností s chováním směsi při laboratorních zkouškách a s odkazem na výsledky stanovení hlavních parametrů směsi byla vybrána směs s 25 % příměsí fluidního popílku.

7. Závěr

Hlavními materiály pro sanace sypaných hrází jsou jílové suspenze. Jílové suspenze jsou směsi vyrobené z jílu, vody, vhodných alternativních surovin (popílků), které umožňují koagulování směsi po určité době. Po načerpání této směsi do pórů zeminy nemá směs prakticky žádnou pevnost. Je ovšem schopna odolávat velkým vodním tlakům.

Z hlediska stavu hráze jsou na směs kladeny jednotlivé požadavky, které musí splňovat. Mezi důležité parametry, které se u jednotlivých surovin sledují je jejich granulometrie, mineralogické složení, koeficient filtrace, pevnost, reologie atd. V běžné praxi se jedná právě o jíly, které splňují tyto požadavky pro návrh injekční směsi. Jako alternativní suroviny, které by částečně nahradily jíl a tím snížily ekonomické hledisko, je vysokoteplotní a fluidní popílek.

Ověření vybraných receptur v praxi je prováděno na základě laboratorních měření a dané lokality. Jako základní báze byla pro sypanou hráz vybrána směs složená z jílu Ge a fluidního popílku. Tento popílek je výrazně jemnější ve srovnání s vysokoteplotním a použití tohoto popílku v množství do 25 % je předpokladem kvalitního vyplnění všech nespojitostí a pórů v prosakující struktuře hráze. Díky volnému podílu až 20 % volného CaO dosahují směsi vyšších pevností a nedochází u nich k dekantacím.

V současné době byly vybrané receptury ověřeny na reálných hrázích malých vodních děl. V nejbližších dnech se provede kontrola účinnosti sanace nedestruktivními zkouškami, jako jsou odporová tomografie a použitím georadaru. Po případném provedení další optimalizace lze předpokládat využití směsí na konkrétních stavbách.

Poděkování

Príspevek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I" a projektu FR—TI4/335 s názvem „Nové progresivní technologie sanace sypaných hrází" podporovaného z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu.

Literatura

[1] Sypané hráže: *Sypaná zemní hráz (popř. Kamenitá hráz s těsnícím prvem)*. DET_14/6.2.indd [online]. 2014 [cit. 2015-19-2]. Dostupné z: http://www.stavebniklub.cz/searchcontent.phtml?getFile=2AXR_TUAMiBFGAgUc6BzY5pKR4a_RmSdJyeRJhvvhWt6GT3USXIrOM1TLo5UgePQJ9yCVIbC5WOFcBcB3dohQA.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

[2] HOBST, O., HOBST, L., KLABLENA, P., VERFEL, J. *Technologie sypaných hrází*. SNTL Praha, 1984. 360 s.

[3] VERFEL, J., TKANÝ, Z. *Těsnění základových púd*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1974, 316 s.

[4] Keller. *Propagační materiály*. Dostupné z <http://www.keller.co.uk>; <http://www.keller-ge.co.uk>; Dostupné z: <http://www.kellergrundbau.cz>.

[5] VERFEL, J. *Injektování hornin a výstavba podzemních stěn*. Vyd. 2., přeprac. Bratislava: Bradlo, 1992, 511 s., 16 s. příl. ISBN 80-712-7043-1.

[6] DROCHYTKA, R., ČERNÝ, V., VENHODOVÁ, E. *Využití druhotných surovin při sanaci sypaných hrází: Ultimatization of secondary raw materials in the rehabilitation of embankment dams*. 2014, s. 6.

Kontakt

Ing. Magdaléna KOCIÁNOVÁ, tel: 00420 541 147 525, e-mail: kocianova.m@fce.vutbr.cz, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. Vít ČERNÝ, Ph.D., tel: 00420 541 147 463, e-mail: cerny.v@fce.vutbr.cz, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

prof. Ing. Rostislav DROCHYTKA, CSc., MBA, tel: 00420 541 147 500, e-mail: drochytka.r@fce.vutbr.cz, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

ALTERNATIVNÍ KAMENIVA NA BÁZI FLUIDNÍCH FILTROVÝCH POPÍLKŮ

ALTERNATIVE AGGREGATES BASED ON FLUID COMBUSTION FLY ASHES

Jiří Kratochvíl, Hana Kalousová, Tomáš Opravil

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická,
Centrum materiálového výzkumu

Anotace:

Efektivní využívání současné produkce tuhých zbytků fluidního spalování uhlí je na velmi nízké úrovni. Tyto cenné materiály jsou nejčastěji deponovány, v lepším případě použity k zavážení vytěžených prostor a jen malá část je využita jinak. Tato práce představuje jednu z možností využití těchto velmi zajímavých druhotných surovin, kdy jsou studovány možnosti přípravy alternativního kameniva na bázi filtrových popílků z fluidního spalování. V práci jsou sledovány především mechanické vlastnosti připravených kameniv. Sledováním ostatních vlastností včetně vlivu kvality popílků v čase, která se v posledních letech v mezích možností stabilizovala, se budou zabývat následující práce.

Annotation:

Effective usage of fluidized bed combustion fly ash is very low. These valuable resources are mostly deposited or in the best case used as a filler in excavated areas. Only very small amount is used differently. This paper presents one of the possibilities of usage of these interesting secondary resources. The goal of this paper is to investigate possibilities of preparation of alternative aggregate based on fluid combustion fly ashes. The work is focused on the study of mechanical properties of prepared aggregates. Monitoring of other properties including impact of the quality of fly ash in time, which has been stabilized as far as possible in recent years, will be addressed in the following work.

Klíčová slova: Energetický průmysl, energosádrovec, kameniva, umělá kameniva, lehčená kameniva

Keywords: Power industry, fly ash, flue – gas desulfurization products, aggregates, artificial aggregates, lightweight aggregates

1. Úvod

Průmysl stavebních hmot patří mezi odvětví lidské činnosti s nejvyšším dopadem na životní prostředí. Beton je dlouhodobě nejpoužívanějším stavebním materiálem. Nicméně jeho produkce je spojena se značnou ekologickou zátěží. Výroba cementu je velmi energeticky náročná (těžba a mletí surovin, výpal slínku) a spojena se značnými emisemi oxidu uhličitého. Další problém představuje značná spotřeba přírodních surovin. To se obzvláště projevuje v případě druhé složky betonu – kameniva, které tvoří majoritní složku betonu (až 80 %).

Pro snížení ekologické zátěže, kterou výroba betonu představuje pro životní prostředí, se čím dál více uplatňuje využívání sekundárních surovin. S poklesem metalurgické výroby se do popředí coby hlavní producent sekundárních surovin dostává energetický průmysl. Použití klasických vysokoteplotních popílků, které se vyznačují dobrými pucolánovými vlastnostmi, je již ve stavebnictví poměrně zavedené, ale i tak dosahuje pouze 10 – 15 % jejich produkce. [1] Využití fluidních popílků je ještě nižší.[2] Většina produkovaných popílků je deponována v rozlehlých deponiích a tím vytváří další ekologickou zátěž. Cílem této je příprava kameniva na bázi fluidních filtrových popílků tak, aby odpovídalo normovým požadavkům.

2. Experimentální část

Pro přípravu záměsí byl použit fluidní filtrový popílek z elektrárny Tisová. Jako modifikující látky byl použit cement CEM I 42,5 R (cementárna Mokrý), vápenný hydrát CL 90 (vápenka Vitošov) a superplastifikátor Glenium ACE 40 (BASF).

Vstupní analýzy zahrnovaly stanovení volného vápna, které bylo provedeno sacharátovou metodou podle ČSN P 72 2080. Popílek obsahoval 9 % volného vápna.

Fázové složení bylo určeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Vzhledem k tomu, že provedená analýza je semikvantitativní, proto je zastoupení jednotlivých fází pouze přibližné:

- ++++ fáze tvoří majoritní složku
- +++ fáze je zastoupena ve značném množství
- ++ fáze je zastoupena ve středním množství
- + fáze je zastoupena v minimálním množství
- fáze nebyla detekována

Tabulka 1.: Fázové složení fluidního filtrového popílku Tisová

Fáze	Zastoupení	Fáze	Zastoupení	Fáze	Zastoupení
CaSO ₄	+++	Fe ₂ O ₃	+	Gelenit	+
SiO ₂	+++	TiO ₂	+	Albit	+
CaO	++	CaCO ₃	+	Muskovit	+

Jako zkušební tělesa byly použity trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm, které byly připraveny zhutňováním připravených záměsí na vibračním stole do forem. Po zhutnění byly vzorky ponechány zrání ve vlhkém uložení a po 24 hodinách odformovány. Po odformování byly vzorky uloženy ve zracích vanách s regulovanou atmosférou (20 °C a vlhkost 90 – 100 %).

Vyhodnocení připravených vzorků bylo provedeno pomocí tzv. poměru účinnosti (p_u), kdy platí:

$$p_u = \frac{tlak (MPa) \cdot 100}{\rho (kg/m^3)} \quad (1)$$

3. Výsledky a diskuse

V této kapitole je uvedeno složení, postup přípravy a vyhodnocení výsledků jednotlivých záměsí.

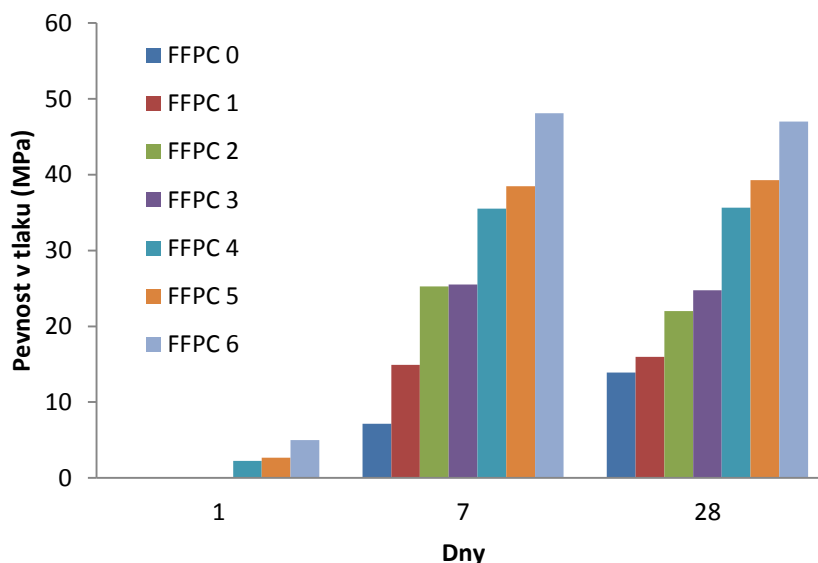
3.1. Kamenivo na bázi fluidního filtrového popílku a cementu

V této kapitole je popsána příprava a vyhodnocení vzorků na bázi fluidního filtrového popílku a cementu bez přídavku superplastifikátoru (SP).

Tabulka 2.: Složení vzorků připravených z fluidního filtrového popílku a cementu

Vzorek	m_{celk} (g)	Obsah popílku (%)	m_{pop} (g)	m_{cem} (g)	w/c	SP
FFPC 0	500	100	500	0	0,78	ne
FFPC 1		90	450	50	0,72	
FFPC 2		80	400	100	0,68	
FFPC 3		70	350	150	0,65	
FFPC 4		60	300	200	0,61	
FFPC 5		50	250	250	0,58	
FFPC 6		40	200	300	0,50	

Hlavním problémem těchto záměsí je jejich velmi problematická odformovatelnost, která je způsobena nízkou reaktivitou tohoto typu popílku. Další roli hraje i nutnost použití velmi vysokého vodního součinitele (0,5 až 0,8 v závislosti na množství cementu).



Obrázek 1.: Vývoj pevnosti v tlaku během 28 dní u vzorků FFPC

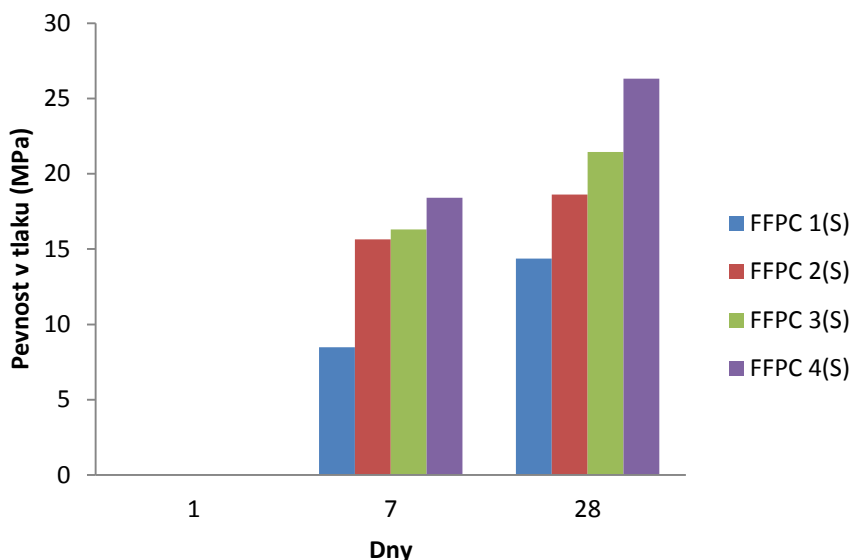
Připravená kameniva na bázi fluidního filtrového popílku se vyznačují poměrně nízkou objemovou hmotností, která se v závislosti na přídavku cementu pohybuje v intervalu 1300 – 1700 kg/m³. S rostoucím přídavkem cementu roste úměrně i objemová hmotnost, nicméně všechny vzorky spadají do kategorie lehkých kameniv. Při použití poměru účinnosti jako kritéria pro hodnocení kvality získaného kameniva lze potvrdit, že všechny vzorky „prošly“ a dosáhly hodnoty poměru účinnosti více než 1, u vzorků s přídavkem cementu nad 20 % dosahovaly hodnoty poměru účinnosti více než 1,5.

3.2. Kamenivo na bázi fluidního filtrového popílku s přídavkem superplastifikátoru

V této kapitole je popsán vliv superplastifikátoru na vlastnosti kameniva na bázi fluidního filtrového popílku. Současně se zavedením superplastifikátoru bylo zároveň sníženo množství cementu z důvodů snížení ekonomické náročnosti kameniva.

Tabulka 3.: Složení vzorků připravených z fluidního filtrového popílku a cementu

Vzorek	m _{celk} (g)	Obsah popílku (%)	m _{pop} (g)	m _{cem} (g)	w/c	SP
FFPC 1(S)	500	100	500	0	0,77	ano (1,5 %)
FFPC 2(S)		95	450	50	0,72	
FFPC 3(S)		90	400	100	0,68	
FFPC 4(S)		80	300	150	0,65	



Obrázek 2.: Vývoj pevnosti v tlaku během 28 dní u vzorků FFPC s přidavkem superplastifikátoru

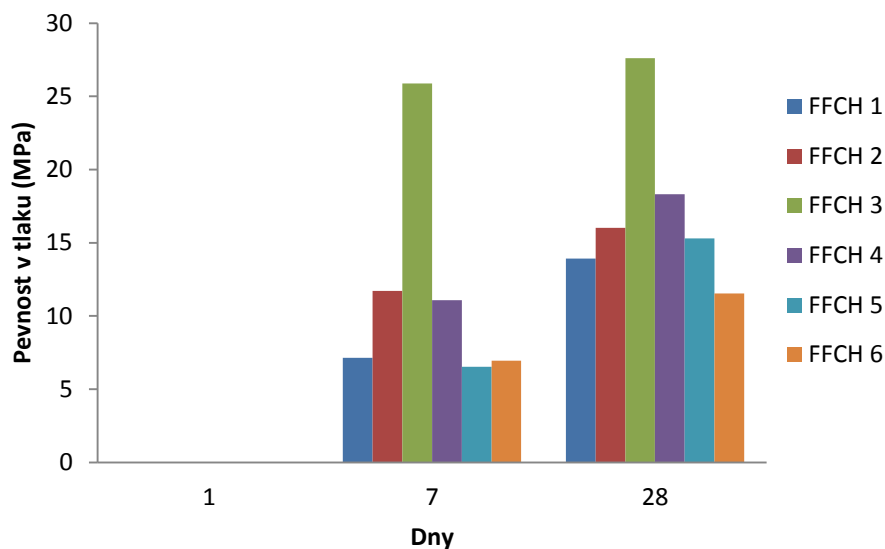
Přídavkem SP se podařilo zvýšit pevnost v tlaku o cca 18 % zároveň snížit objemovou hmotnost o 12 % při srovnání systémů s 20% přídavkem cementu.

3.3. Kamenivo na bázi fluidního filtrového popílku a vápenného hydrátu

Při vstupních analýzách používaného popílku bylo zjištěno nízké množství volného vápna (CaO), což negativně ovlivňuje reaktivitu tohoto popílku (reaktivita fluidních popílků je především závislá na množství volného vápna). Nedostatek volného vápna byl kompenzován přídavkem vápenného hydrátu.

Tabulka 4.: Složení vzorků připravených z fluidního filtrového popílku a cementu

Vzorek	m_{celk} (g)	Obsah popílku (%)	m_{pop} (g)	m_{ch} (g)	w/c	SP
FFCH 1	500	100	500	0	0,72	ano (1,5 %)
FFCH 2		95	475	25	0,69	
FFCH 3		90	450	50	0,67	
FFCH 4		80	400	100	0,66	
FFCH 5		75	375	125	0,62	
FFCH 6		60	300	200	0,61	



Obrázek 3.: Vývoj pevnosti v tlaku během 28 dní u vzorků FFCH

Jako optimální přídavek vápenného hydrátu se jeví dávka 10 % (vzorek FFCH 3). U vyšších přídavků docházelo k převápnění směsi – tyto vzorky se vyznačovaly vyšší objemovou hmotností, ale nižšími pevnostmi. U vzorku FFCH 3 byla dosažena objemová hmotnost přibližně 1230 kg/m^3 a poměr účinnosti překročil hodnotu 2. Přídavek vápenného hydrátu měl příznivý vliv i na reologii směsi a umožnil snížení vodního součinitele.

4. Závěr

Fluidní filtrový popílek z elektrárny Tisová se ukázal být velmi perspektivním materiálem pro přípravu lehkého kameniva, kdy bylo při objemové hmotnosti kolem $1050 - 1100 \text{ kg/m}^3$ dosaženo pevnosti $13 - 14 \text{ MPa}$ což jsou velmi zajímavé hodnoty už jen z toho důvodu, že neexistuje kamenivo přírodního původu, které by dosahovalo těchto parametrů. Jako nejperspektivnější přísada se jeví použití vápenného hydrátu, s nímž lze u daného typu popílku dosáhnout pevností blížících se k 30 MPa a objemové hmotnosti cca 1200 kg/m^3 .

Hlavním přínos kameniv na bázi fluidního filtrového popílku je fakt, že neexistuje přírodní kamenivo obdobných parametrů. Přírodní kameniva se vyznačují sice výrazně vyššími pevnostmi v tlaku, ale jejich objemová hmotnost je více než trojnásobná v porovnání s připravenými kamenivy.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Centra materiálového výzkumu na FCH v Brně – udržitelnost a rozvoj, r.č. LO1211, za finanční podpory Národního programu udržitelnosti I (Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

Literatura

- [1] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010, vol. 36, issue 3, s. 327-363. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.003.
- [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-privyrobestavebnich-hmot_N753, aktualizováno 11.4.2008.

Kontakt

Ing. Jiří KRATOCHVÍL tel: 00420 541 149 426, e-mail: xckratochvilji@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno.

Ing. Hana KALOUSOVÁ tel: 00420 541 149 426, e-mail: xckalousova@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno.

Ing. Tomáš OPRAVIL Ph.D. tel: 00420 541 149 423, e-mail: opravil@fch.vutbr.cz, Centrum materiálového výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

POPÍLKY Z ÚLOŽIŠŤ PŘEDMOSTÍ A PROSENICE – POTENCIÁLNÍ ZDROJ MATERIÁLU PRO STAVBU DÁLNIČE D1 V ÚSEKU PŘEROV – LIPNÍK

FLY ASH FROM THE PŘEDMOSTÍ AND PROSENICE DUMPS – POTENTIAL SOURCE OF MATERIAL FOR CONSTRUCTION OF THE D1 MOTORWAY, SECTION PŘEROV - LIPNÍK

František Kresta

ARCADIS CZ a.s., divize Geotechnika, pracoviště Ostrava

Anotace:

Trasa projektované dálnice D1 v úseku Přerov – Lipník nad Bečvou prochází dvěma úložišti popílků v Předmostí a Prosenicích. Před 20 lety zde byly ukládány popílký z Teplárny Přerov. Popílký jsou křemičité s nízkým obsahem vápna. Nově provedené laboratorní zkoušky prokázaly jejich použitelnost do násypů. V případě mísení zemin s popílkem dochází pouze k mechanické úpravě.

Annotation:

Designed motorway D1 in section Přerov – Lipník nad Bečvou comes through fly ash dumps in Předmostí and Prosenice. Fly ash from the Přerov heat plant was deposited there more than 20 years ago. Fly ash is siliceous with lower amount of lime. Laboratory tests confirm possibility of fly ash use as fill in embankments. In case of mixing of fly ash with soli only a mechanical treatment was observed.

Klíčová slova: popílek, sypanina, objemová stálost, pojivo

Keywords: fly ash, fill, volume stability, binder

1. Úvod

Současný trend při realizaci velkých infrastrukturních projektů spočívá ve využití veškerých surovin na stavbě a ze stavby je neodvážet. Příkladem může být výstavba infrastruktury londýnské olympiády, kdy byly opuštěné industriální oblasti na západě Londýna přestavěny na moderní olympijský park. Strategií stavitelů bylo v co největší míře využít veškeré vytěžené materiály (např. málo kvalitní londýnské jíly z ražeb nových linek metra) při zemních pracích [3].

Doufám, že podobně osvěceně se bude investor a zhotovitel chovat na stavbě dálnice D1 v úseku Přerov – Lipník, který prochází dvěma rekultivovanými úložišti popílků v Předmostí a Prosenicích. Trasa je přes obě úložiště vedena v zářezech.

V etapách přípravy tomu však takto nebylo, protože popílků uložené v Předmostí (objem dotčený stavbou - 70000 m³) bylo navrženo odtěžit o dále je nepoužívat. V případě popílků z Prosenic (objem dotčený stavbou - 91000 m³) byla navržena jejich úprava vápnem a zpětné použití do násypů. Obě řešení byla velmi konzervativní a nebyla vedena snahou tyto popílků rozumně využít na stavbě.

Na základě laboratorních zkoušek provedených společností ARCADIS CZ a.s. můžeme konstatovat, že veškeré popílků z úložišť v Předmostí a Prosenicích lze využít jako násypový materiál, případně jako složky pro úpravu zemin.

2. Vlastnosti popílků na úložištích v Předmostí a Prosenicích

Popílků, které byly ukládány do opuštěných cihelen v Předmostí a Prosenicích pocházely z Teplárny Přerov. Zde bylo a je spalováno černé uhlí z ostravsko-karvinského revíru. Ukládání popílků v těchto lokalitách bylo ukončeno téměř před dvaceti lety v r. 1996. Obě úložiště byla rekultivována, na jejich povrchu byla uložena cca 1.5 m mocná vrstva sprašových hlín a ornice.



Obrázek 1: Pohled na rekultivované úložiště popílků Prosenice

Popílký z Teplárny Přerov jsou křemičité [5]. Složení jednotlivých odebraných vzorků je uvedeno v tabulce 1.

Z hlediska složení převažuje podíl SiO_2 a Al_2O_3 (nad 70 %). Obsah CaO nepřesáhl 3%. Riziko potenciálních objemových změn je z hlediska chemického složení proto minimální [2], [4].

3. Popílký jako sypanina

Použití popílků z obou úložišť jako sypaniny je podmíněno splněním požadavků dle TP 93 [9].

Popílký použité v zemních tělesech pozemních komunikací musí mít registraci podle nařízení (ES) 1907/2006 - REACH a nesmí být klasifikovány podle nařízení (ES) 1272/2008 - CLP (Classification, Labelling and Packaging - klasifikace, označování a balení chemických látek a směsí) (čl. 3.4.2 TP 93). Toto nařízení se vztahuje na popílký produkované v elektrárnách po 1.2.2011, kdy vstoupily v platnost revidované TP 93. Na popílký uložené na úložištích v Předmostí a Prosenicích, kde byly ukládány před 20 lety, se vztahují kritéria limitních obsahů vyluhů (viz tab.1 TP 93) a není nutné je registrovat podle nařízení REACH.

Tabulka 1: Chemické složení popílků z úložišť v Prosenicích a Předmostí

Vzorek	Prosenice				Předmostí	
	37896	37897	37898	37899	44758	44759
SiO ₂	54,34%	53,87%	53,69%	54,64%	53,55%	49,66%
TiO ₂	1,04%	1,00%	1,00%	0,99%	0,98%	1,00%
Al ₂ O ₃	23,53%	23,35%	22,18%	22,92%	23,48%	24,25%
Fe ₂ O ₃	4,01%	2,90%	3,38%	3,71%	45,10%	4,59%
FeO	2,39%	3,71%	1,97%	1,86%	4,19%	1,68%
MgO	2,20%	2,12%	1,72%	1,61%	2,07%	1,78%
MnO	0,11%	0,10%	0,08%	0,07%	0,07%	0,04%
CaO	2,52%	2,20%	2,15%	2,01%	2,18%	1,92%
Li ₂ O	0,03%	0,03%	0,02%	0,02%		
Na ₂ O	0,55%	0,49%	0,49%	0,54%	0,45%	0,41%
K ₂ O	3,08%	3,07%	2,68%	2,85%	2,76%	2,47%
P ₂ O ₅	0,27%	0,29%	0,21%	0,25%	0,25%	0,24%
CO ₂	0,42%	0,40%	0,69%	0,48%	0,63%	0,68%
SO ₃	0,07%	0,06%	0,05%	0,07%		
S					0,07%	0,07%
H ₂ O ⁻					0,48%	0,65%
H ₂ O ⁻	0,53%	0,41%	0,93%	0,86%	1,45%	2,23%
ztráta žiháním	4,97%	5,49%	8,29%	6,71%	5,22%	11,92%
Σ	100,05%	99,48%	99,52%	98,61%	100,25%	100,15%

Mezní hodnota hmotnostní aktivity Ra226 nesmí podle vyhlášky č. 499/2005 Sb. příloha 10 přestoupit hodnotu 1000 Bq.kg⁻¹ u staveb s neobytným prostorem (čl. 3.4.3 TP 93). Všechny vzorky vyhověly tomuto požadavku. Maximální hodnota hmotnostní aktivity byla 160 Bq.kg⁻¹.

Sledované fyzikálně-mechanické vlastnosti dle TP 93 jsou uvedeny v tabulce 3, křivky zrnitosti jednotlivých vzorků popílků pak na obrázku 2.

Hodnoty suché objemové hmotnosti a optimální vlhkosti jednotlivých vzorků popílků závisí na zrnitostním složení a podílu hrubých částic. S klesajícím podílem jemných částic (pod 0.063 mm) klesá optimální vlhkost ($w_{opt}=27-29\%$) a roste maximální suchá objemová hmotnost (až $\rho_{dmax}=1225 \text{ kg.m}^{-3}$). Popílků s obsahem jemných částic (pod 0.063 mm) nad 65% mají maximální suchou objemovou hmotnost $\rho_{dmax}=960-1050 \text{ kg.m}^{-3}$ a optimální vlhkost $w_{opt}=39-44\%$.

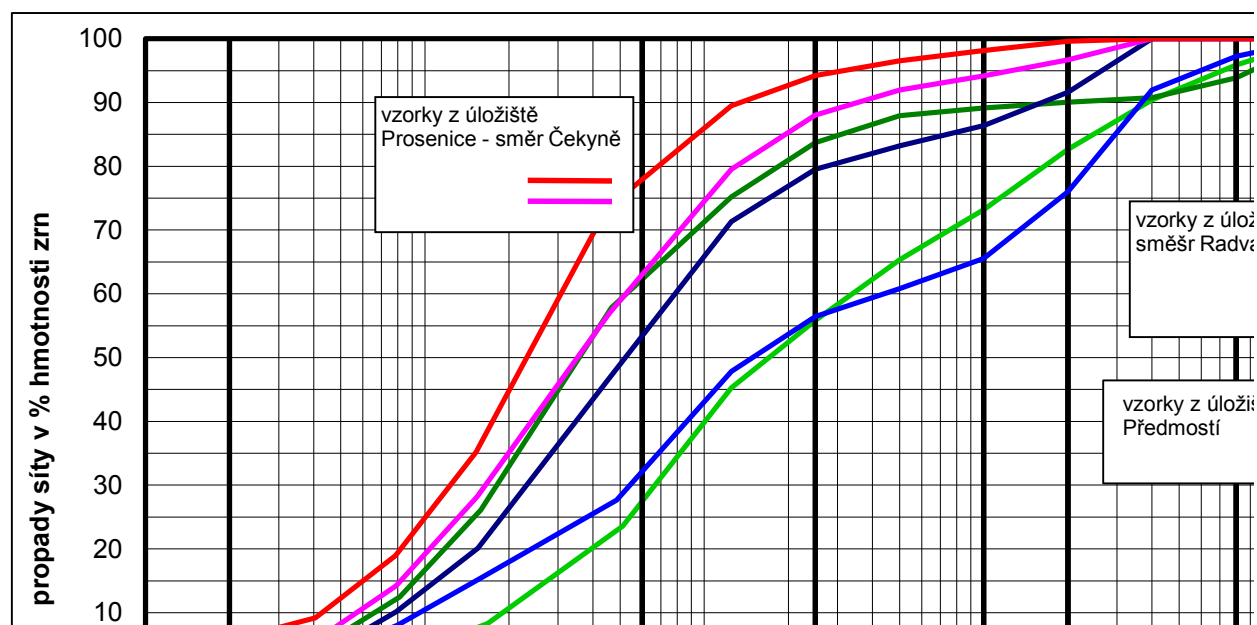
Pórovitost vzorků rovněž závisí na zrnitostním složení, kdy s rostoucím podílem jemné frakce (pod 0.063 mm) roste její hodnota (max. 57.1%, vzorek 44758 z úložiště Předmostí). Všechny hodnoty pórovitosti vyhovují požadavkům TP 93 ($n=\text{max. }60\%$).

Tabulka 2: Výsledky zkoušek výluhů těžkých kovů (dle tab. 1 TP 93) vzorků popílků z úložišť Předmostí a Prosenice

Prvek	Limitní obsah (mg.l ⁻¹)	37696	37697	37698	37699	44758	44759	
		Prosenice					Předmostí	
Ag	0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	
As	0,1	0,00369	0,00909	0,00647	0,00765	0,018	< 0,010	
Ba	1	0,0069	< 0,0005	0,0062	0,008	0,022	0,024	
Be	0,005	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	< 0,005	< 0,005	
Pb	0,1	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,010	< 0,010	
Cd	0,005	< 0,00005	< 0,00005	< 0,00005	< 0,00005	< 0,003	< 0,003	
Cr-celk.	0,1	0,00828	0,00063	0,00142	0,00214	0,009	< 0,005	
Co	0,1	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,010	< 0,010	
Cu	1	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,010	< 0,010	
Ni	0,1	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,006	< 0,006	
Hg	0,005	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	
Se	0,05	0,004	< 0,0020	0,0021	0,0021	< 0,010	0,014	
V	0,2	0,0432	0,0227	0,0105	0,00924	0,021	0,013	
Zn	3	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,0050	< 0,010	< 0,010	
Sn	1	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020	

Tabulka 3: Výsledky zkoušek fyzikálně-mechanických vlastností popílků z úložišť Předmostí a Prosenice

Číslo vzorku	Zrnitost	ρ_{dmax} (kg.m ⁻³)	w_{opt} (%)	n (%)	index CBR po 4 denním uložení na vzduchu při zabránění odpařování	objemové změny (%)
Limitní hodnota	není stanovena	95 % max. ρ_d		n < 65 % při zhutnění 95 % PS	CBR ₁₀ při 95 % PS	LS3
Prosenice						
37696	viz křivka	1225	27,5	45,0	20,2	4,20
37697	viz křivka	1225	27,0	43,1	34,5	1,39
37698	viz křivka	1040	39,0	51,4	11,3	3,72
37699	viz křivka	1050	39,0	52,2	19,3	3,77
Předmostí						
44758	viz křivka	960	44,0	57,1	16,2	4,50
44759	viz křivka	1130	29,0	48,5	25,9	1,70



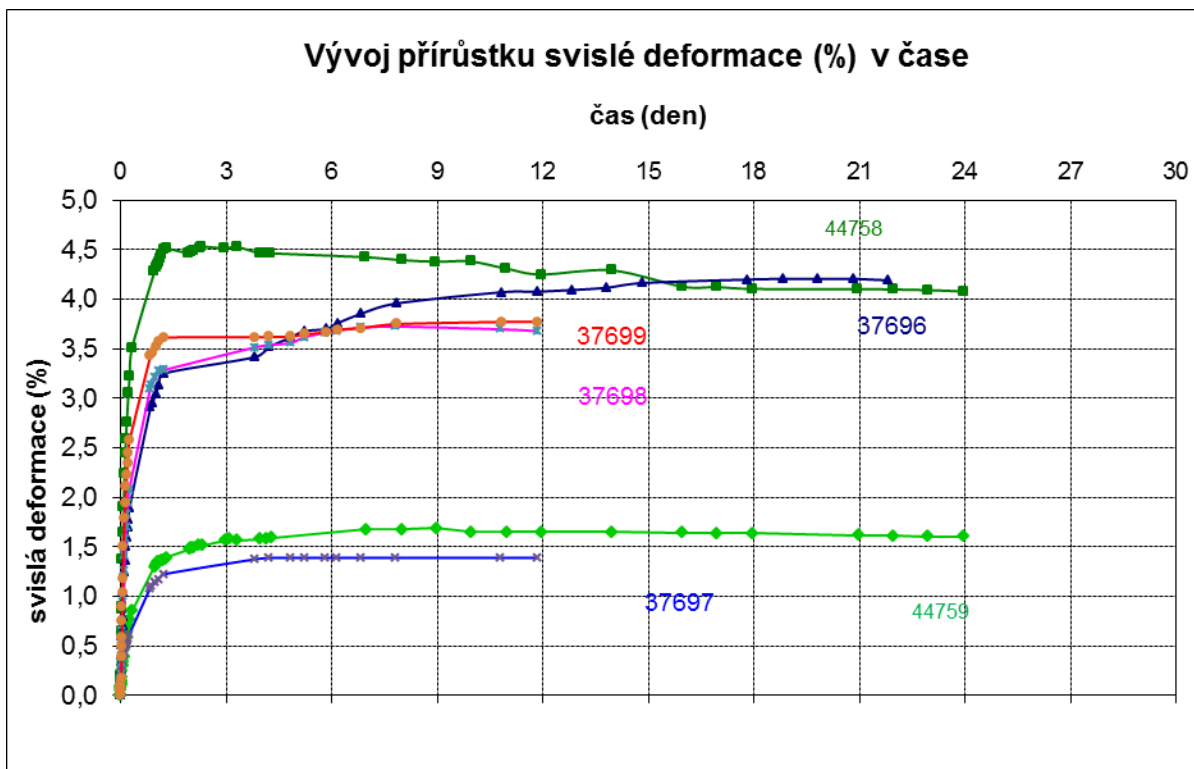
Obrázek 2: Křivky zrnitosti odebraných vzorků popílků z úložišť Předmostí a Prosenice

Zrnitostní složení jednotlivých vzorků popílků mělo vliv i na výsledky zkoušky CBR po 4 dnech zrání při zabránění odpařování, kdy vyšší hodnoty CBR byly zjištěny u vzorků nižším podílem jemné frakce (CBR=20.2-30.5%). Nižší hodnoty CBR byly zjištěny u popílků s podstatným podílem jemné frakce (pod 0.063 mm) (CBR=11.3-19.3%). Všechny výsledky vyhovují požadavkům TP 93 (CBR=min. 10%).

Zásadní z hlediska používání popílků do násypů je jejich objemová stálost. Ve smyslu Přílohy 3 TP 93 se objemové změny stanovují na směsi, zvlhčené na w_{opt} dle zkoušky Proctor Standard, která se zhutní ve válci CBR energií Proctor standard (PS). Bobtnání se měří po 3 dnech zrání ve vlhkém prostředí, při teplotě 20 ± 2 °C, stejným postupem, jako při zkoušce CBR, tj. měří se změna výšky povrchu zhutněného, syceného vzorku, zatíženého zátěží.

Průběhy vývoje objemových změn a jejich hodnoty po třech dnech zrání prokazují, že většina změn objemu proběhlo během prvních dvou dnů. Vzorky popílků ze sond na úložišti v Předmostí a Prosenicích lze považovat za objemově stálé (viz obrázek 3).

Možnost objemových změn z hlediska chemického složení popílků je minimální (viz kap.2). To potvrzují i zkoušky stlačitelnosti kdy při žádné zkoušce nedošlo k nutnosti kompenzovat přitěžovací stupeň. Obdobný charakter chování měly i popílků při krabicové smykové zkoušce. Při smykání docházelo ke kontraktanci (zmenšování objemu), přestože po celou dobu zkoušky byly vzorky zality vodou.



Obrázek 3: Výsledky zkoušek objemových změn vzorků popílků

Objemové změny při sycení zhuštěných vzorků popílků lze přičíst uvolňování negativních pórových tlaků. Tato hodnota může dosahovat v závislosti na počáteční vlhkosti popílku až 4%. Vzhledem k tomu, že se nejedná o projev bobtnání - změny objemu v důsledku chemických reakcí - není nutné popílek upravovat žádnými pojivy [1].

4. Popílký jako složka pojiv

Pro ověření možnosti úpravy zemin popílký byly zvoleny sprašové hlíny z prostoru projektované dálnice D1 v úseku Přerov – Lipník. Jednalo se o jíly se střední plasticitou (F6 CI), hnědé barvy, tuhé konzistence. Přirozená vlhkost zemin byla $w_n=18.7\%$. Zkouškou Proctor Standard byla stanovena maximální suchá objemová hmotnost sprašových $\rho_{dmax}=1780\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při optimální vlhkosti $w_{opt}=17.0\%$. Po smísení s popílkem klesla u směsi s 10% popílkem hodnota maximální objemové hmotnosti na $\rho_{dmax}=1780\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a optimální vlhkost směsi mírně stoupla na $w_{opt}=18.0\%$ [4].

Pro ověření možnosti úpravy sprašových hlín bylo zkoušeno dávkování popílký 5%, 7% a 10%. Mísení popílký se zeminou probíhalo při optimální vlhkosti zemin (17%). Hutnění probíhalo energií 100% Proctor Standard.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

Byly zjišťovány hodnoty IBI ihned po zamísení zeminy s popílkem a hodnoty CBR bez saturace a CBR po saturaci v délce 96 hodin po zrání v délce 7, 14 a 28 dnů. Popílků se sprašovými hlínami byly míseny v laboratorních podmínkách (viz obrázky 4 a 5). Po smísení byly zhutněny při optimální vlhkosti zemin energií Proctor Standard.

Hodnoty IBI směsi ihned po zamísení byly 8.7% (5% popílků), 11.8% (7% popílků) a 13.4% (10% popílků). Požadavkům TP 94 [10] pro použití upravených zemin do násypu (IBI = min. 10%) vyhověly směsi se 7% a 10% popílků.

Hodnoty CBR bez saturace se výrazně v průběhu času neměnily. Hodnoty CBR směsi po saturaci se s časem snižovaly (tabulka 4, obrázek 6). Smísením popílků se sprašovými hlínami se změnila pouze zrnitost materiálu a do 28 dnů od zamísení nedošlo k chemickým reakcím vedoucím k hydraulickému chování popílků jako pojiva.

Směsi zeminy a popílků byly objemově stálé, hodnoty bobtnání po 28 dnech činily 1.4% (směs s 5% popílků), 1.8% (směs se 7% popílků) a 1.6% (směs s 10% popílků).



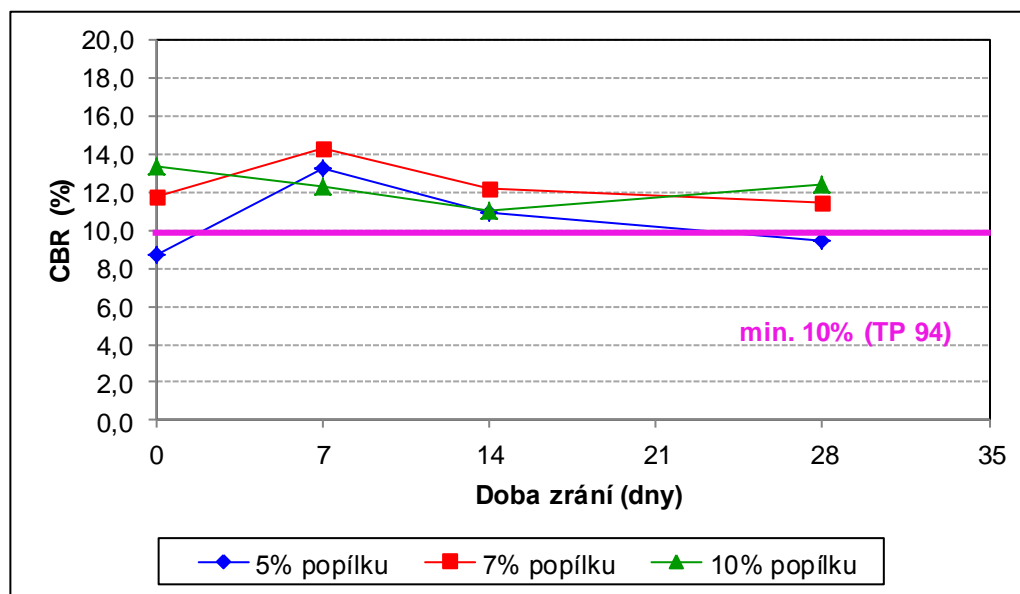
Obrázek 4: Mísení popílků se zeminou v laboratoři



Obrázek 5: Směs zeminy a popílku po zhutnění (5% a 10% popílku)

Tabulka 4: Výsledky zkoušek CBR směsí popílku a zeminy (sprašové hlíny)

Doba zrání	5% popílku	7% popílku	10% popílku
CBR bez saturace (%)			
0	8,7	11,8	13,4
7	13,3	14,3	12,3
14	10,9	12,2	11,0
28	9,5	11,5	12,4
CBR po saturaci (96 hodin) (%)			
7	6,5	4,5	5,5
14	5,8	5,1	5,2
28	4,6	4,5	3,5



Obrázek 6: Závislost hodnoty CBR bez saturace na množství popílku a době zrání

5. ZÁVĚRY

Výsledky průkazných zkoušek popílků z úložišť u Prosenic u Přerova prokázaly jejich použitelnost do násypů pozemních komunikací bez úpravy. Fyzikálně-mechanické vlastnosti popílků jsou závislé na zrnitostním složení. Variabilita v zrnitostním složení popílků z obou úložišť však neovlivnila jejich vlastnosti natolik, aby nebyla dodržena kritéria TP 93.

Použití popílků jako pojiva pro úpravu zemin je možné, avšak doporučujeme ověřit tento způsob úpravy velkorozměrovými zkouškami na stavbě s použitím uvažované mechanizace (zemní frézy, grejdry, hutnicí válce). Nelze vyloučit, že bude nutno vedle popílků pro úpravu zemin používat i vápno nebo jiné hydraulické pojivo. Dosavadní výsledky ukazují, že mísením zemin s popínkem dochází pouze k mechanické úpravě. Hydraulické vlastnosti popínku z úložiště Předmostí se do 28 dnů od zamísení neprojevily.

Další zkoušky ověřující vlastnosti popílků z úložišť v Předmostí a Prosenicích budou provedeny v rámci vlastní stavby dálnice D1, která snad ještě letos začne.

Literatura

- [1] HERLE, V. : D1-0137 Popílký. Závěrečná zpráva. ARCADIS CZ a.s. 2013.
- [2] KRESTA, F.: Úložiště popílků Prosenice – průkazní zkoušky. Závěrečná zpráva. ARCADIS Geotechnika a.s. 2012.

- [3] KRESTA, F.: Druhotné suroviny v dopravním stavitelství, VŠB TU Ostrava, 144 s., 2012, ISBN 978-80-248-2890-9.
- [4] KRESTA, F.: Úložiště popílků Předmostí. Průkazní zkoušky úpravy zemin popílkem. ARCADIS CZ a.s. 2014.
- [5] MCCARTHY, J. et al.: Use of database of chemical, mineralogical and physical properties of North American fly ash to study the nature of fly ash and its utilisation as mineral admixture in concrete. MRS Symposium Proceedings, Vol. 179, Materials Research Society, Pittsburgh. 1990.
- [6] SEAR, L.K.A.: Properties and use of coal fly ash. Thomas Telford Publishing. London. 2001. ISBN 0-7227-3015-0.
- [7] ČSN EN 14227-4 Směsi stmelené hydraulickými pojivy – Specifikace – Část 4: Popílký pro směsi stmelené hydraulickými pojivy
- [8] ČSN EN 14227-14 Směsi stmelené hydraulickými pojivy – Specifikace – Část 14: Zeminy upravené popílký
- [9] TP 93 Návrh a provádění staveb pozemních komunikací s využitím popílků a popelů
- [10] TP 94 Úprava zemin

Kontakt

Doc. RNDr. František KRESTA, Ph.D, tel: +420 602 342 896, e-mail: frantisek.kresta@arcadis.cz. ARCADIS CZ a.s., divize Geotechnika, pracoviště Ostrava, 28.října 150, 702 00 Ostrava – Moravská Ostrava

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

TESTOVÁNÍ PARAMETRŮ KONSTRUKČNÍ VRSTVY PRAŽCOVÉHO PODLOŽÍ Z POPÍLKOVÉHO STABILIZÁTU

LONG-TERM MONITORING OF STABILIZED FLY-ASH LAYER IN RAILWAY TRACK-BED

Martin Lidmila

ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra železničních staveb

Anotace:

V článku autor popisuje zkušenosti z realizace a následného testování vrstvy z popílkového stabilizátu v konstrukci pražcového podloží. Testování konstrukční vrstvy probíhalo pravidelně v letech 2005 až 2011 a v roce 2014 bylo obnoveno. Vybrané dlouhodobé výsledky in-situ jsou porovnány s výsledky laboratorních zkoušek. Některé laboratorní zkoušky popílkového stabilizátu byly, před vlastní realizací konstrukční vrstvy, prováděny ve speciálním zkušebním boxu v měřítku 1:1.

Annotation:

The article is focused on utilization of stabilized fly-ash in railway track-bed. Experience with construction and testing on a track test section with a structural layer made of stabilized fly-ash is presented. Long-term monitoring of the layer was carried out between 2005 and 2011 and it has been resumed since 2014. The results of in-situ monitoring were compared with results of laboratory measurements carried out on 1:1 scale models of railway track-bed prior to construction of the test section.

Klíčová slova: popílkový stabilizát, konstrukční vrstva, dlouhodobé testování, pražcové podloží

Keywords: stabilized fly-ash, railway track-bed, long-term monitoring, trial section

1. Úvod

Od roku 2000 je na Katedře železničních staveb Fakulty stavební ČVUT v Praze prováděn experimentální výzkum zaměřený na použití popílkového stabilizátu z Elektrárny Chvaletice do konstrukce pražcového podloží. V rámci výzkumného záměru MSM 6840770005 byl realizován zkušební úsek pro provozní ověření použití popílkového stabilizátu v konstrukčních vrstvách pražcového podloží. Cílem zkušebního úseku bylo ověřit a dlouhodobě sledovat vrstvu popílkového stabilizátu, která bude chránit zemní pláň tvořenou horninami náchylnými ke zvětrávání před působením povětrnostních vlivů, především vody a mrazu.

2. Popílkový stabilizát

Použitý popílkový stabilizát z Elektrárny Chvaletice byl vyroben ze směsi úletového popílku (52 % hm.), energosádrovce (25 % hm.), CaO (3 % hm.) a vody (20 % hm.). Popílkový stabilizát byl připraven v míchacím centru Elektrárny Chvaletice pod technologickým označením „receptura R4“. Uvedené technologické označení se vztahuje k roku 2005. Optimální doba zpracovatelnosti stabilizátu je do 4 hodin od zamíchání.

2.1. Laboratorní vlastnosti receptury R4

V případě aplikace popílkového stabilizátu do konstrukce pražcového podloží je nutné jej považovat za druh stabilizace dle předpisu SŽDC S4. Předpis SŽDC S4 definuje pro všechny druhy stabilizací včetně popílkového stabilizátu základní návrhové parametry, viz Tabulka 1. V Tabulce 1 lze požadované parametry rozdělit do dvou skupin. Parametry označené jako „parametry vrstvy“ je možné ověřit až po vlastním zřízení vrstvy (in-situ). Parametry označené jako „parametry směsi“ lze navrhnout a ověřit v laboratorních podmínkách. V laboratorních podmínkách se tedy vlastnosti popílkového stabilizátu navrhují a posuzují na základě zkoušky pevnosti v prostém tlaku a zkoušky odolnosti proti působení vody a mrazu. V terénu se zhotovená vrstva kontroluje zcela jinou zkouškou, a to statickou zatěžovací zkouškou, jejímž výsledkem je modul přetvárnosti $E_{p \text{ stab}}$.

Pro analýzu chování „receptury R4“ v laboratorních podmínkách bylo vyrobeno a odzkoušeno v průběhu roku 2000 a 2004 celkem 30 zkušebních těles o průměru 100 mm a výšce 120 mm. Zkušební tělesa byla vyrobena pomocí laboratorního zařízení na Proctorovu modifikovanou zkoušku zhutnitelnosti. Metoda Proctorovy modifikované zkoušky byla doporučena Zárubou [1]. Vzhledem k dojezdové vzdálenosti Elektrárny Chvaletice a laboratoře ČVUT v Praze byla zvolena metoda laboratorního míchání popílkového stabilizátu z jednotlivých komponentů odebraných samostatně v Elektrárně Chvaletice. Výše uvedené laboratorní práce byly provedeny v rámci disertační práce autora [2], typy laboratorních zkoušek a dosažené výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 1.: Základní návrhové parametry stabilizace dle předpisu SŽDC S4.

Parametr	Hodnota	Poznámka
Tloušťka vrstvy po zhutnění	min. 0,25 m	parametr vrstvy
Zhutnitelnost: Proctor Standart PS	min. 100 %	parametr vrstvy/směsi
Relativní ulehlost I_D	min. 0,90	parametr vrstvy
Modul přetvárnosti na vrstvě stabilizace $E_{p\text{ stab}}$	min. 60 MPa	parametr vrstvy
Hodnota metylénové modři	0-2	parametr směsi
Pevnost v prostém tlaku	min. 2,5 MPa	parametr směsi
Odolnost proti mrazu a vodě	min. 3,5 MPa	parametr směsi

Tabulka 2.: Výsledky laboratorní zkoušek na zkušebních tělesech.

Laboratorní zkouška	Výsledek	Poznámka
Zhutnitelnost: Proctorova modifikovaná zkouška	$\rho_{d\text{ max}} = 1310 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $w_{\text{opt}} = 20 \%$	ČSN 72 1015 metoda B, (aktuálně již neplatná)
Pevnost v prostém tlaku	1,04 MPa po 7 dnech zrání	ČSN 73 6125; bez saturace vodou, (aktuálně již neplatná)
Odolnost proti mrazu a vodě	6,07 MPa po 162 dnech zrání	ČSN 73 6125, (aktuálně již neplatná)
Propustnost	$3,5 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ po 164 dnech zrání	ČSN 72 1020 metoda F (aktuálně již neplatná)
Součinitel tepelné vodivosti λ	$0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Přístroj ISOMET 2104

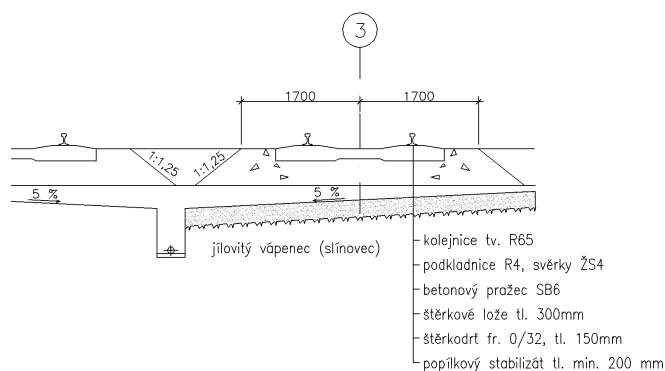
2.2. Laboratorní zkoušky na modelu konstrukční vrstvy

Laboratorní zkoušky uvedené v Tabulce 2 poskytly základní prognózu vlastností popílkového stabilizátu jako vstupního materiálu (suroviny) pro výstavbu konstrukční vrstvy. Stanovené vlastnosti však umožňují pouze minimální predikci chování konstrukční vrstvy z popílkového stabilizátu jako celku. Z tohoto důvodu bylo v roce 2003 až 2006 postaveno 7 laboratorních modelů pražcového podloží s konstrukční vrstvou z popílkového stabilizátu v měřítku 1:1. Modely byly postaveny ve speciálním zkušebním boxu o rozměrech 2095 × 990 × 1100 mm. Rozměry tohoto boxu umožnily v laboratorních podmínkách modelovat konstrukci pražcového podloží s konstrukční vrstvou z popílkového stabilizátu a umožnily měření modulu přetvárnosti pomocí statické zatěžovací zkoušky (v takové podobě jako in-situ). Na základě vyhodnocení provedených měření bylo možno pro vrstvu popílkového stabilizátu navrhnout následující vlastnosti:

- Vrstvu popílkového stabilizátu se doporučuje zřizovat na zemní pláni s minimální únosností $E_0 = 15$ MPa.
- Minimální tloušťka konstrukční vrstvy z popílkového stabilizátu se doporučuje 150 mm.
- Minimální délka zrání vrstvy popílkového stabilizátu musí být 7 dnů.

3. Zkušební úsek

Na laboratorní zkoušky navázala v roce 2005 realizace zkušebního úseku s konstrukční vrstvou z popílkového stabilizátu. Zkušební úsek se nachází v železniční stanici Smiřice v dopravní koleji č. 3 (km 32,940 – km 33,270) a jeho výstavba byla realizována v průběhu dubna roku 2005. Železniční stanice Smiřice leží na celostátní trati se zatížením 22,5 tuny na nápravu v jednokolejném traťovém úseku Hradec Králové – Jaroměř. Zkušební úsek má délku 330 m. Schematický příčný řez zkušebním úsekem je na Obrázku 1. Pro dlouhodobé sledování chování konstrukční vrstvy z popílkového stabilizátu byly ve zkušebním úseku zvoleny tři měřicí profily označené jako P1 (km 32,978), P2 (km 33,108) a P3 (km 33,249).



Obrázek 1.: Schéma příčného řezu s popílkovým stabilizátem v žst. Smiřice.

3.1. Postup výstavby

Před vlastní výstavbou zkušebního úseku byl vybudován nový odvodňovací systém, snesena stará kolejová pole a odtěženo staré kolejové lože a pražcové podloží do úrovně nově projektované zemní pláně.

Zemní pláň po odtěžení byla tvořena jílovitým vápencem (slínovcem) v různém stupni zvětrání. Zemní pláň byla provedena v úklonu 5 % směrem do odvodňovacího systému. V místech, kde byla zemní pláň tvořena zdravým jílovitým vápencem charakteru horniny R4, došlo vlivem nesnadné rozpojitelosti k přetěžení úrovně zemní pláně místy až o 0,4 m, tato místa byla od úlomků ručně dočištěna.

Popílkový stabilizát s označením „receptura R4“ byl z míchacího centra Elektrárny Chvaletice přepravován na staveniště velkoobjemovými automobilovými návěsy.

Z technologických důvodů bylo nutné popílkový stabilizát z velkoobjemových návěsů vysypat na mezideponii, ze které byl popílkový stabilizát ihned překládán na standardní nákladní auta a navážen na zemní pláň. Po vysypání popílkového stabilizátu na zemní pláň byl popílkový stabilizát rozhrnován a urovnáván do projektované výšky pomocí grejdrů. Bezprostředně po urovnání byla vrstva popílkového stabilizátu hutněna hladkým válcem typu HAMM 3412 o celkové hmotnosti 12 190 kg a stírací lištou. Pomocí zjednodušeného hutnicího pokusu byl stanoven technologický postup zhutňování, který se skládal z 10 pojezdů válce s vibrací a 2 pojezdů válce bez vibrace [3]. Dovození od naložení popílkového stabilizátu v míchacím centru po vysypání na staveništi byla v závislosti na dopravní situaci cca 1,5 hodiny a celkový čas od zamíchání v míchacím centru po zhutnění se pohyboval v rozmezí 3 až 4 hodiny. Při vykládce popílkového stabilizátu na mezideponii byla měřena jeho vlhkost a teplota. Průměrná hmotnostní vlhkost dováženého popílkového stabilizátu byla $w_n \text{ prům} = 21,5 \%$ a kolísala od $w_n = 19,4 \%$ do $w_n = 24,8 \%$. Teplota dováženého popílkového stabilizátu se pohybovala v rozmezí od 36,5 °C do 43,5 °C.

Po třech dnech zrání vrstvy popílkového stabilizátu byla položena konstrukční vrstva ze štěrkodrti frakce 0/32. Zřízení vrstvy bylo provedeno technologií bočního sypáním ze sousední koleje pomocí vozů Ua. Čtvrtý den od položení vrstvy popílkového stabilizátu byly provedeny statické zatěžovací zkoušky na povrchu konstrukční vrstvy ze štěrkodrti a v sondách na povrchu vrstvy z popílkového stabilizátu.

3.2. Zkoušky vrstvy z popílkového stabilizátu v průběhu výstavby

V rámci výstavby zkušebního úseku byly v měřících profilech P1 až P3 ve spolupráci s firmou SG – Geotechnika, a.s., Praha provedeny na vrstvě popílkového stabilizátu in-situ tyto zkoušky:

- Statické zatěžovací zkoušky na zemní pláni.
- Statické zatěžovací zkoušky na konstrukční vrstvě z popílkového stabilizátu po 2 a 4 dnech zrání.
- Statické zatěžovací zkoušky v úrovni pláně tělesa železničního spodku - povrch štěrkodrtě.
- Dále byly provedeny odběry neporušených vzorků zhutněného popílkového stabilizátu pro následné laboratorní testování.

Celkem bylo provedeno 12 statických zatěžovacích zkoušek a odebráno z realizované vrstvy popílkového stabilizátu cca 20 zkušebních těles technologií kovového pouzdra. Následně se v laboratorních podmínkách z kovových pouzder vytlačila zkušební tělesa, a buď byla ihned vyzkoušena, nebo byla zabalena do PVC obalu a uložena do místnosti s řízenou vlhkostí vzduchu (klimatizovaný box). Výsledky zkoušek v roce 2005 v průběhu výstavby jsou uvedeny v Tabulce 3 a Tabulce 4.

Tabulka 3.: Výsledky statických zatěžovacích zkoušek v průběhu výstavby.

Zkoušená vrstva	Modul přetvárnosti $E_0, E_{p \text{ stab}}, E_{pl}$ v MPa		
	Měřicí profil		
	P1	P2	P3
Zemní pláň- E_0	94,6	32,5	45,5
Vrstva popílkového stabilizátu – $E_{p \text{ stab}}$ (stáří 2 dny)	79,9	64,6	51,1
Vrstva popílkového stabilizátu – $E_{p \text{ stab}}$ (stáří 4 dny)	118,4	78,5	62,8
Konstrukční vrstva – E_{pl} (šterkodrt' 0/32)	72,6	78,5	84,4

Tabulka 4.: Výsledky laboratorních zkoušek na neporušených vzorcích v průběhu výstavby.

Měřicí profil	Průměrná suchá objemová hmotnost popílkového stabilizátu $\rho_{d \text{ prům}}$ v kg.m^{-3}	Průměrná pevnost v prostém tlaku v MPa	Průměrná vlhkost popílkového stabilizátu $W_n \text{ prům}$ v % hm.
P1	1188	0,15	21,0
P2	1311	0,15	22,4
P3	1194	0,14	23,1

4. Dlouhodobé sledování zkušebního úseku

Cílem dlouhodobého sledování konstrukční vrstvy z popílkového stabilizátu ve zkušebním úseku v žst. Smiřice bylo odpovědět na otázku, zda se vlastnosti konstrukční vrstvy z popílkového stabilizátu vlivem provozu a působení klimatických podmínek mění. Při výběru vhodných terénních a laboratorních zkoušek bylo potřeba přihlédnout k technickým možnostem a náročnosti práce v koleji. Za základní terénní zkoušku na vrstvě z popílkového stabilizátu byla vybrána v souladu s předpisem SŽDC S4 statická zatěžovací zkouška. Jako doplňková zkouška byla zvolena aktuální přirozená hmotnostní vlhkost vrstvy a rázový modulu deformace. Za základní laboratorní zkoušku byla vybrána zkouška pevnosti v tlaku zkušebních těles. Jako doplňkový parametr byla zvolena suchá objemová hmotnost.

Pro časovou analýzu vývoje základních i doplňkových zkoušek a vzhledem k technologické náročnosti prací v kolejišti, byl zvolen časový krok 6 měsíců. Práce v terénu probíhaly od roku 2005 do roku 2011 vždy na jaře (duben/květen) a na podzim (listopad). Na podzim roku 2014 bylo v rámci projektu CESTI sledování zkušebního úseku obnoveno.

4.1. Technologický postup prací

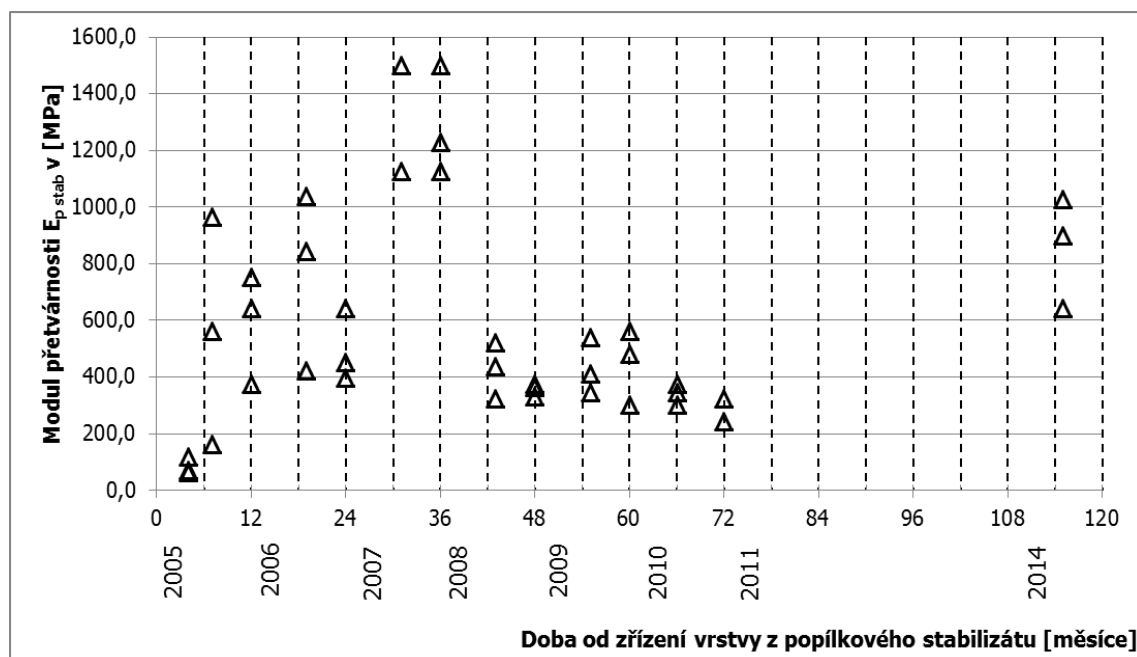
Pro realizaci vybraných základních zkoušek bylo nutné vždy provádět kopané sondy až do úrovně povrchu popílkového stabilizátu. Kopané sondy dosahovaly hloubek cca 1 m od horní hrany pražců a realizovaly se v měřících profilech P1, P2 a P3. V průběhu provádění kopaných sond byly průběžně odebírány vzorky pro stanovení vlhkosti jednotlivých vrstev. Před závěrečnou likvidací kopaných sond byly z vrstvy popílkového stabilizátu provedeny v každé sondě minimálně 4 vývrty zkušebních těles. Vývrty byly prováděny ruční vrtací soupravou HILTI s vnějším průměrem vrtací korunky 100 mm. Plnoprofilové vývrty zkušebních těles byly prováděny za pomoci vodního výplachu. Příklad odebraných zkušebních těles je na Obrázku 2. Odebraný materiál z vrstvy popílkového stabilizátu byl nahrazen suchou betonovou směsí. Na odebraných zkušebních tělesech byly dále v laboratoři stanoveny hodnoty objemové hmotnosti a pevnosti v prostém tlaku. Do dnešního dne bylo v letech 2005 až 2014 odebráno a otestováno více jak 100 ks zkušebních těles. Výsledky zkoušek v grafické podobě (bez rozlišení měřícího profilu) jsou uvedeny na Obrázku 3 až Obrázku 6.



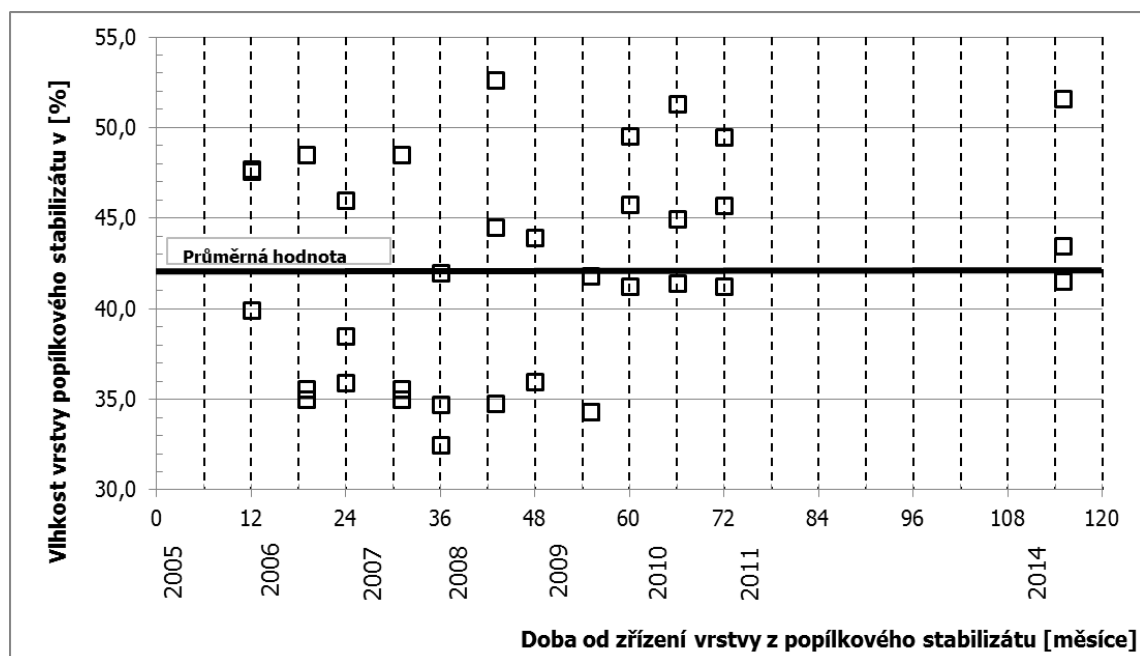
Obrázek 2.: Příklad zkušební těles odebraných technologií vývrtů z jednoho měřícího profilu.

13. – 15. 5. 2015

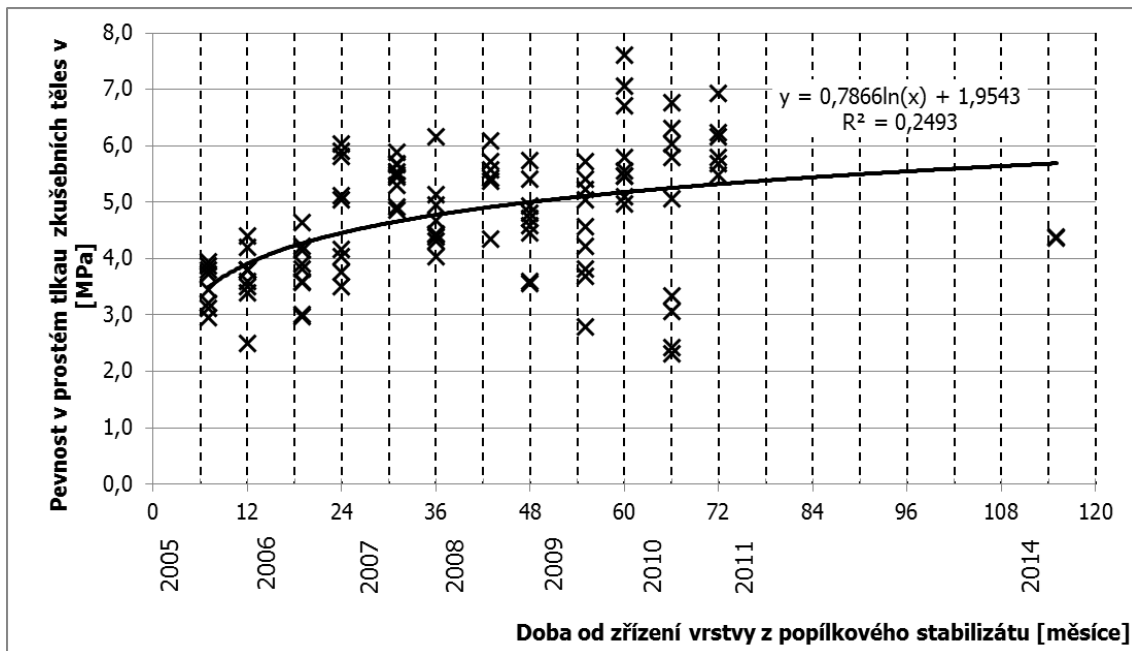
Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno



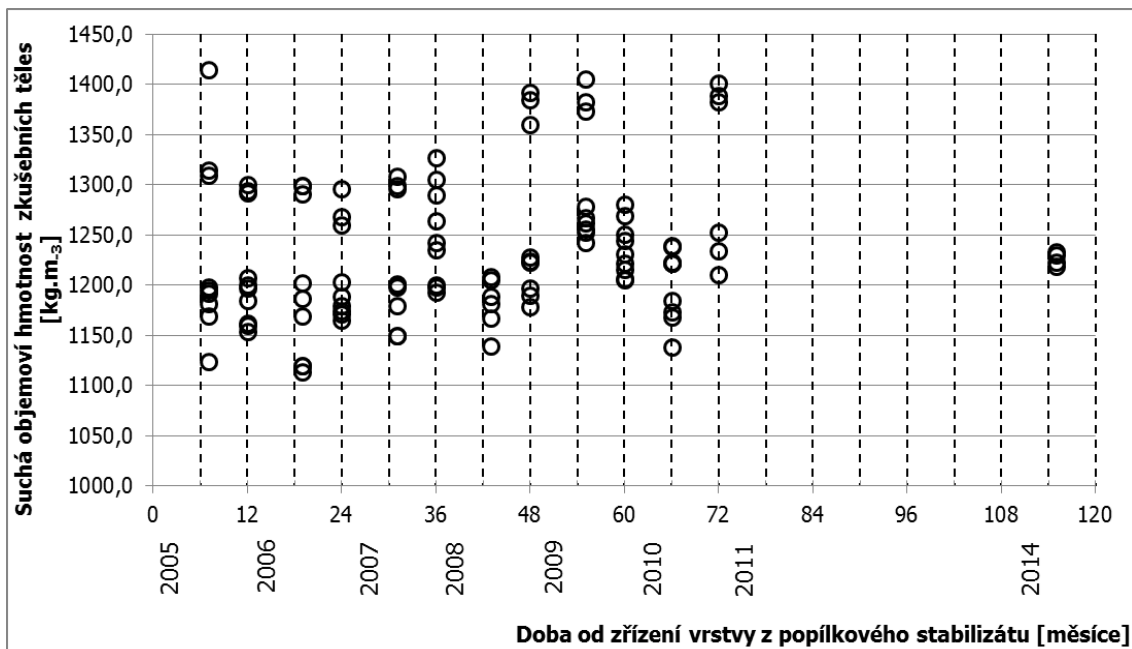
Obrázek 3.: Výsledky statických zatěžovacích zkoušek na vrstvě popílkového stabilizátu.



Obrázek 4.: Vývoj vlhkosti vrstvy z popílkového stabilizátu.



Obrázek 5.: Výsledky pevnosti v prostém tlaku zkušebních těles z popílkového stabilizátu.



Obrázek 6.: Výsledky stanovení suché objemové hmotnosti popílkového stabilizátu.

5. Porovnání výsledků

Výsledky stanovené na vzorcích z in-situ (zkušební úsek) byly porovnány s výsledky laboratorních zkoušek realizovaných v rámci disertační práce [2] (viz Tabulka 2). Základní porovnání výsledků zkoušek je v Tabulce 5.

Tabulka 5.: Základní porovnání výsledků zkoušek.

Parametr popílkového stabilizátu	Výsledek dosažený při počátečním stanovení	Výsledek dosažený na zkušebním úseku
Objemová hmotnost	$\rho_{dmax} = 1310 \text{ kg.m}^{-3}$	$\rho_{d \text{ prům}} = 1235 \text{ kg.m}^{-3}$ $\rho_{d \text{ min}} = 1114 \text{ kg.m}^{-3}$ $\rho_{d \text{ max}} = 1414 \text{ kg.m}^{-3}$
Vlhkost	$w_{opt} = 20 \text{ \% hm.}$ (při zpracování směsi)	$w_{prům} = 42 \text{ \% hm.}$ $w_{min} = 33 \text{ \% hm.}$ $w_{max} = 53 \text{ \% hm.}$
Pevnost v prostém tlaku	5,64 MPa po 184 dnech zrání	3,53 MPa po 201 dnech zrání
Modul přetvárnosti $E_{p \text{ stab}}$	320,7 MPa po 105 dnech zrání tloušťka vrstvy 150 mm	563,2 MPa po 201 dnech zrání tloušťka vrstvy 200 mm
Propustnost	$3,5 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ po 164 dnech zrání	$9,6 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ po 201 dnech zrání
Součinitel vodivosti λ tepelné	$0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ při vlhkosti $w_n = 40 \text{ \% hm.}$	$0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ při vlhkosti $w_{prům} = 46 \text{ \% hm.}$

Z Tabulky 5 vyplívají tyto závěry:

- Dosažená průměrná hodnota suché objemové hmotnosti na zkušebním úseku $\rho_{d \text{ prům}} = 1235 \text{ kg.m}^{-3}$ je ve shodě s hodnotou, kterou predikovala laboratorní zkouška zhutnitelnosti metodou Proctor modifikovaný, $\rho_{dmax} = 1310 \text{ kg.m}^{-3}$. Současně lze konstatovat, že zvolený hutnicí prostředek byl vhodný a počet pojezdů byl stanoven správně.
- Popílkový stabilizát v konstrukci pražcového podloží dosahuje výrazně vyšších hodnot vlhkosti než je hodnota laboratorní.
- Laboratorní zkoušky pevnosti v prostém tlaku predikovaly vyšší hodnoty, než jaké byly dosaženy na zkušebním úseku. Hlavním nedostatkem tohoto porovnání je vliv vlhkosti. Laboratorní tělesa nemají po dobu zrání přístup k vlhkosti (uzavřena v PVC obalu). Naopak, tělesa ze zkušebního úseku byla po dobu zrání vystavena přirozené vlhkosti (včetně dešťových srážek) v konstrukci pražcového podloží.
- Vzájemné porovnávání hodnot modulu přetvárnosti $E_{p \text{ stab}}$ je zatíženo několika různými okrajovými podmínkami. Za hlavní rozdíl okrajových podmínek lze považovat možnost přístupu vlhkosti, měření na volné ploše a v kopané sondě, jiná tloušťka měřené vrstvy.

- Stejně hodnoty propustnosti a součinitele tepelné vodivosti byly zjištěny laboratorně i in-situ.

6. Závěr

Od roku 2000 byly na Katedře železničních staveb Fakulty stavební ČVUT v Praze realizovány práce zaměřené na aplikaci popílkového stabilizátu z Elektrárny Chvaletice s označením „receptura R4“ do konstrukce pražcového podloží. V průběhu cca 15 let došlo v normotvorné oblasti vztahující se k problematice popílkového stabilizátu k zásadním změnám (především v roce 2008). Z důvodu zachování porovnatelnosti výsledků byly zkoušky kontinuálně prováděny podle norem platných při zahájení prací. Výše uvedený text a závěry je tedy nutno chápat v dlouhodobém časovém kontextu.

Z výsledků laboratorních zkoušek a činností realizovaných v rámci zkušebního úseku lze konstatovat, že prvotní laboratorní zkoušky poskytly dostatečné informace o chování popílkového stabilizátu v krátkodobém časovém horizontu. V dlouhodobém časovém horizontu (měsíce, roky) již nelze dostatečně kvalitně predikovat na základě krátkodobých laboratorních zkoušek vlastnosti popílkového stabilizátu in-situ. K rozdílům, které jsou prezentovány v článku, dochází hlavně ze dvou důvodů. Prvním důvodem je nastavení délky laboratorních zkoušek (běžně 7, 14, 28, 60, max. 90 dnů), která se ukazuje z pohledu dlouhodobé predikce vlastností popílkového stabilizátu jako nedostatečná. Druhým důvodem je „modelování“ (vytvoření) reálných vlhkostních podmínek v průběhu zrání popílkového stabilizátu. Pro aplikace v železničním stavitelství se ukazuje, že umístění do klimatizovaného prostředí s řízenou vzdušnou vlhkostí nebo uzavření do PVC obalu, neodpovídá podmínkám v konstrukci pražcového podloží, kde je popílkový stabilizát vystaven přímému kontaktu s kapilární nebo srážkovou vodou, vliv může mít a má i cyklování (nasycení vzorku dešťovou vodou a následné vysychání).

Z výsledků terénních zkoušek lze konstatovat, že po cca 10 letech od realizace vrstvy z popílkového stabilizátu v konstrukci pražcového podloží jsou stále splněny všechny požadavky předpisu SŽDC S4. Vrstva popílkového stabilizátu plní v konstrukci dobře svoji ochrannou a izolační funkci. Na začátku projektu byla jako základní terénní zkouška zvolena statická zatěžovací zkouška. Z výsledků uvedených v tomto příspěvku lze konstatovat, že dosažené hodnoty modulu přetvárnosti $E_{p\text{ stab}}$ od 500 MPa do 1500 MPa zásadně překračují horní měřicí přesnost této metody. Z tohoto pohledu je nutné dlouhodobé výsledky statických zatěžovacích zkoušek na povrchu vrstvy z popílkového stabilizátu považovat pouze za podpůrné.

Celkově lze vrstvu popílkového stabilizátu charakterizovat tak, že v průběhu 3 let od její výstavby docházelo k výraznému zvyšování hodnoty pevností v prostém tlaku spolu se zvyšováním hodnoty modulu přetvárnosti. Po 3 letech již bylo výrazné zvyšování (nárůst) uvedených hodnot ukončeno. Takové to chování vrstvy popílkového stabilizátu je pravděpodobně způsobeno změnami na strukturální

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

úrovni materiálu. Z tohoto důvodu jsou v roce 2015 naplánovány v rámci projektu CESTI mikroskopické analýzy vzorků popílkového stabilizátu odebraných v letech 2005 až 2014 na zkušebním úseku. Současně jsou také ověřovány možnosti využití mikromletých recyklátů z železobetonových pražců [5, 6] jako alternativa k popílkovým stabilizátům nebo jako náhrada části popílků v stabilizátech.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován za podpory programu Centra kompetence Technologické agentury České republiky (TACR) v rámci projektu Centrum pro efektivní a udržitelnou dopravní infrastrukturu (CESTI), číslo projektu TE01020168.

Literatura

- [1] ZÁRUBA, J.: Chvaletice – ČEZ, a.s. – zkoušky stabilizátu. SG-Geotechnika a.s., říjen 1999, Praha.
- [2] LIDMILA, M.: Ekologické využití vedlejších energetických produktů v konstrukci pražcového podloží. Doktorská práce, Praha, ČVUT, Fakulta stavební, 2005. 142 s.
- [3] LIDMILA, M.; PETRÁSEK, A.: Aplikace popílkového stabilizátu při sanaci pražcového podloží. In: Nová železniční technika 1/2006, Brno, únor 2006, 19-26 s., Brno: KPM CONSULT, a.s., ISSN 1210 – 3942.
- [4] LIDMILA, M.: Popílkový stabilizát - nový materiál v pražcovém podloží. In: Nová železniční technika. 2011, roč. 19, č. 4, s. 21-26. ISSN 1210-3942.
- [5] LIDMILA, M. a kol.: Mechanical Properties of Recycled Binder/Micro-Filler Cement-Based Material, Advanced Materials Research, Vol. 1054. 2014. p. 234-237.
- [6] LIDMILA, M. a kol.: Utilization of Recycled Fine-Ground Concrete from Railway Sleepers for Production of Cement-Based Binder, Vol. 486. 2014. p. 323-326.

Kontakt

Ing. Martin LIDMILA, Ph.D., tel: 00420 224 354 754 e-mail: lidmila@fsv.cvut.cz, Katedra železničních staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

MOŽNOSTI ODLIŠNÝCH SPÔSOBOV PRÍPRAVY ALKALICKY AKTIVOVANÝCH SPOJÍV

POSSIBILITIES OF DIFFERENT PREPARATION METHODS OF ALKALI ACTIVATED BINDERS

**Juraj Mosej, Martin Sisol, Miroslava Drabová,
Ivan Brezáni**

TUKE – Technická univerzita v Košiciach, Fakulta baníctva,
ekológie, riadenia a geotechnológií
Ústav zemských zdrojov, Oddelenie spracovania surovín

Anotácia:

Práca popisuje prípravu alkalicky aktivovaných spojív - geopolymérov z dvoch druhov popolčekov. Z jedného boli porovnávané vzorky odlišujúce sa štyrmi rôznymi spôsobmi vytvrdzovania. Z druhého bola porovnávaná referenčná vzorka s ľahčenou vzorkou a ďalej bola referenčná vzorka porovnávaná so vzorkou, ktorá bola pred vytvrdzovaním zhutňovaná vo vákuu. Sledovali sa mechanické vlastnosti.

Annotation:

This work describes alkali activated binders – geopolymers preparation from two kinds of fly ash. Comparison of four samples with different hardening process from first fly ash is made. Moreover, comparison of reference sample with lightweighted sample and reference sample with sample compacted in vacuum made from second fly ash is described.

Kľúčové slová: Popolček, geopolymér, alkalická aktivácia, mechanické vlastnosti

Keywords: Fly ash, geopolymer, alkali activation, mechanical properties

1. Úvod

Popolček vzniká ako vedľajší produkt pri spaľovaní uhlia v tepelných elektrárnach alebo teplárnach. Jedná sa o jemnozrnný práškovitý materiál, ktorý väčšinou obsahuje sférické častice, ale to závisí aj od spôsobu spaľovania uhlia. Popolček obsahuje prevažne SiO_2 a Al_2O_3 , čo ho predurčuje ako atraktívny materiál na alkalickú aktiváciu [1]. V tejto práci boli na alkalickú aktiváciu použité dva druhy popolčeka. Prvý vznikol pri fluidnom spaľovaní čierneho uhlia a bol odobratý priamo z filtrov spaľovacích zariadení. Druhý vznikol spaľovaním čierneho uhlia v granuláčnych kotloch.

Fluidné spaľovanie pri zvýšenom tlaku je považované za sľubnú čistú technológiu spaľovania uhlia pre dosiahnutie emisných limitov. V porovnaní s tradičným práškovým spaľovaním, sa pri ňom produkuje menšie množstvo SO_2 a NO_x plynov [2]. Vápenec, tzv. sorbent, naviaže až 90% síry uvoľnenej z uhlia pri jeho spaľovaní. Vírivý pohyb uhlia vo fluidnej vrstve zintenzívňuje spaľovanie, preto môže byť spaľovacia teplota takmer o polovicu nižšia než v klasických spaľovacích kotloch. Tým sa podstatne znížia emisie NO_x , pretože ku vzniku termických kysličníkov dusíka dochádza práve pri veľmi vysokých teplotách [3]. Granulačné spaľovanie prebieha pri teplote 1100 – 1300 °C. Tá je určená výhrevnosťou uhlia, pričom horná hranica je limitovaná teplotou tavenia popola. S teplotou horenia súvisí polykomponentnosť popolov, ktoré sa počas spaľovania natavujú až roztavujú a jednotlivé častice navzájom zlepujú až spekajú [4].

V súčasnosti sa oba popolčeky nijako nevyužívajú. Jedna z možností ako tieto popolčeky zhodnotiť je aktivovať ich alkalickým roztokom a vytvoriť z nich tzv. geopolyméry. Termín geopolymér bol prvýkrát použitý Davidovitsom (1978). Štruktúra týchto látok sa skladá z polymérneho systému Si-O-Al, pozostáva z SiO_4 a AlO_4 tetraédrov, ktoré sú striedavo pospájané zdieľaním všetkých atómov kyslíka. Geopolymerizácia je odlišná od procesov tuhnutia a tvrdnutia anorganických spojív – hydratácie či karbonizácie [5]. Ich syntéza prebieha pri zmiešaní základného materiálu, ktorý musí obsahovať alumosilikátovú zložku, so silno alkalickým roztokom. Ten je potrebný na rozpustenie Si a Al a vytvorenie geopolymérnych prekursorov a následne alumosilikátových materiálov [6]. Táto syntéza môže prebiehať buď pri zvýšenej teplote, ale aj pri teplote prostredia [7,8]. Geopolyméry predstavujú materiály s mnohými výbornými vlastnosťami, ako sú napríklad vysoká mechanická pevnosť, odolnosť voči agresívnemu prostrediu, alebo vysokým a nízkym teplotám [9].

V tomto príspevku sa zaoberáme štyrmi rôznymi spôsobmi vytvrdzovania geopolymérov v prípade fluidného popolčeka. Jedná sa o vytvrdzovanie pri laboratórnej teplote, vo vode, v igelitovom vrecúšku a v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 80°C. Pri vzorkách z granuláčného popolčeka bolo porovnávané zhutňovanie (skompaktňenie zmesi a odstránenie bubliniek) vymiešanej zmesi na vibračnom stolčeku (referenčná vzorka) a vo vákuu. Taktiež bola porovnávaná referenčná vzorka s ľahčenou, do ktorej bolo prímiešané 200 ml polystyrénu.

2. Materiál a metodika

Ako základný materiál na prípravu geopolymérov boli použité dva druhy popolčeka, a to zo spaľovania čierneho uhlia vo fluidných kúreniskách (FP), odobratý z filtrov spaľovacích zariadení a popolček zo spaľovania čierneho uhlia v granulačných kotloch (GP), taktiež odobratý z filtrov. Oba materiály boli pred použitím zhomogenizované. Čiastočné chemické zloženie testovaných popolčekov je uvedené v Tabuľke 1.

Tabuľka 1.: Chemické zloženie testovaných popolčekov

Hm. %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	LOI
FP	37.45	16.64	10.28	5.39	1.77	20.32
GP	50.92	19.43	7.54	6.32	4.34	10.36

Chemické zloženie bolo zistené atómovou absorpčnou spektroskopiou (AAS). Aktivačný roztok bol pripravený zmiešaním tuhého NaOH s roztokom Na₂SiO₃ (vodné sklo). Vodné sklo od firmy Kittfort Praha s.r.o. je vodným roztokom kremičitanu sodného s obsahom 36 - 38 % Na₂SiO₃, hustota je 1328 – 1378 kg/m³. Molárny pomer SiO₂/Na₂O sa pohybuje od 3,2 – 3,5. Tuhý NaOH pochádzal od Kittfort Praha s.r.o. a pre jeho zloženie platí obsah 97% - 99,5% NaOH, hustota je 2,13 g/ml.

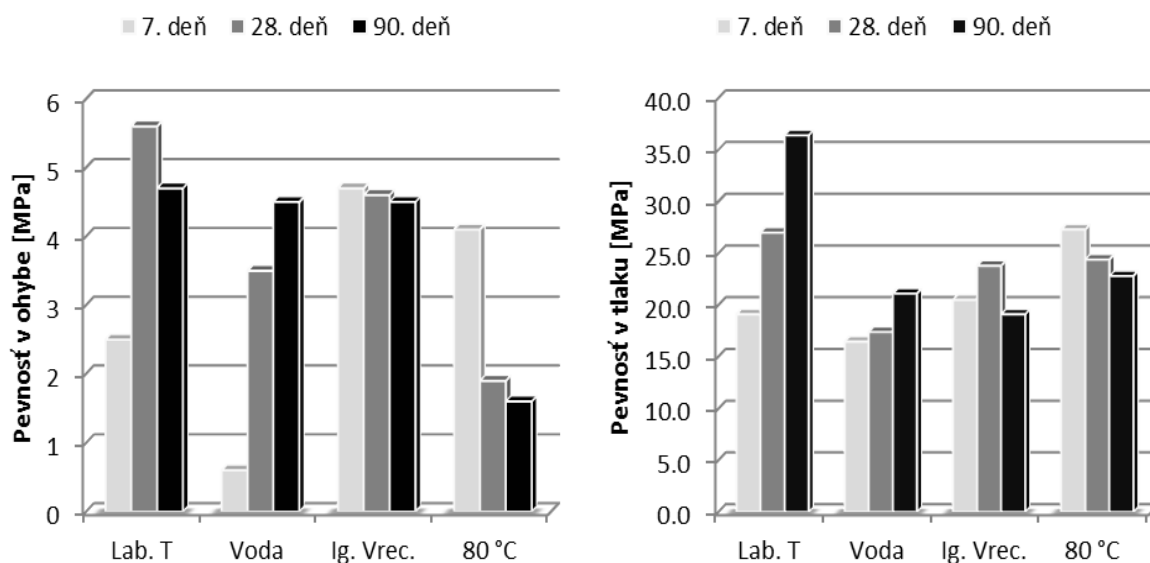
Z fluidného popolčeka bola vytvorená séria štyroch vzoriek, ktoré sa líšili spôsobom vytvrdzovania. Pri príprave bol najskôr zmiešaný popolček s aktivačným roztokom, ktorého zloženie bolo prispôbené na základe predchádzajúcich experimentov s týmto popolčekom. Vymiešaná zmes bola plnená do foriem s rozmermi 40x40x160 mm (STN EN 12390-1) a zhutňovaná na vibračnom stolčeku. Po zhutnení boli vzorky vytvrdzované v štyroch rôznych prostrediach, až do doby ich ďalšieho testovania. Jednalo sa o vytvrdzovanie pri laboratórnej teplote (20 °C), vo vode, v igelitovom vrecúšku a v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 80°C.

Z granulačného popolčeka boli pripravené vzorky rovnako ako z fluidného, ale vytvrdzovanie prebiehalo len v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 80°C. Taktiež bolo porovnávané zhutňovanie (skompaktňenie zmesi a odstránenie bubliniek) vymiešanej zmesi na vibračnom stolčeku (referenčná vzorka) a vo vákuu. Ďalej bola porovnávaná referenčná vzorka s ľahčenou, do ktorej bolo primiešané 200 ml polystyrénu. Aktivačný roztok pre alkalickú aktiváciu bol prispôbený na základe predchádzajúcich experimentov s konkrétnym popolčekom.

Pri všetkých vzorkách sa sledovali výsledné mechanické vlastnosti, a to pevnosti v ohybe a v tlaku. Testy pevnosti skúšobných telies sa uskutočnili na hydraulickom lise Form + Test MEGA 100-200-10D, podľa normy podľa STN EN 12390-3. Pri fluidnom popolčeku sa prvý test vykonal po 7 dňoch po odformovaní vzoriek, potom po 28 dňoch a 90 dňoch. Pri granulačnom popolčeku to bolo po 28 dňoch.

2.1. Výsledky a diskusia

Pri alkalickej aktivácii zohráva bezpochyby dôležitú úlohu vytvrdzovacie prostredie. Keďže geopolymériačia súvisí aj s uvoľňovaním sa vody zo štruktúry v priebehu času, tak ako porovnávané prostredia boli vybrané: laboratórna teplota (20 °C), voda, igelitové vrecúško a zvýšená teplota v teplovzdušnej sušiarne 80 °C. Vzorky boli vytvorené z fluidného popolčeka a sledovaný bol vplyv tohto prostredia na mechanickú pevnosť v ohybe aj tlaku v priebehu času. Výsledné pevnosti sú na obrázku 1.

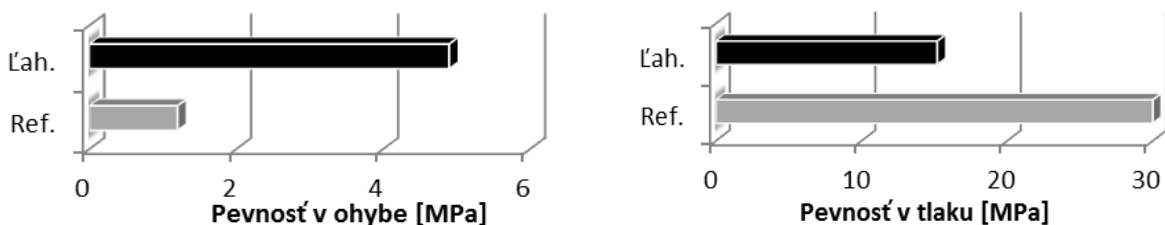


1.: Vplyv vytvrdzovacieho prostredia v priebehu času na výslednú mechanickú pevnosť.

Pri pevnostiach v ohybe je viditeľné, že po 7 dňoch bola najvyššia pevnosť vzoriek z igelitového vrecúška a zo sušiarne (80 °C), no ďalej začala klesať. Pri lab. teplote a vo vode dosahovali vzorky spočiatku nízku pevnosť, no postupom času začala intenzívne narastať. Zaujímavý je fakt, že v 90. deň sa pevnosť v ohybe približne vyrovnala u všetkých vzoriek až na vzorku zo sušiarne. Pri nej môžeme konštatovať, že aj keď geopolymériačia prebehla najskôr rýchlejšie, keďže zvýšená teplota podporuje túto reakciu, tak z dlhodobého hľadiska to malo negatívny efekt, lebo jej pevnosť potom postupne klesala.

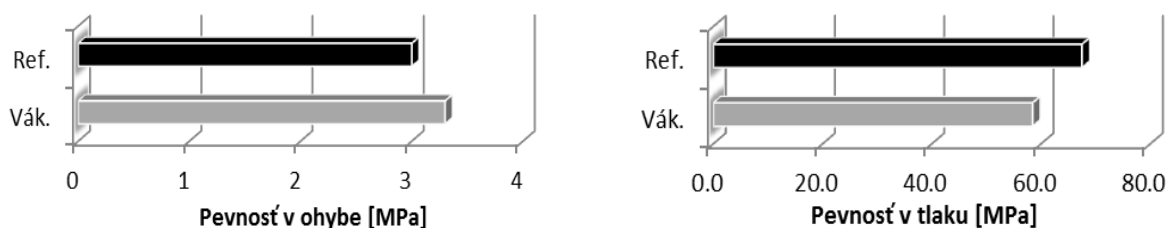
To isté je možné pozorovať aj pri pevnostiach v tlaku. Vzorka zo sušiarne mala po 7 dňoch najvyššiu pevnosť, no tá s postupom času už len klesala. Pri vzorkách z laboratória a z vody je vidieť kontinuálny nárast pevností. Pri laboratórnej teplote to bolo po 90 dňoch až o dvojnásobok, čo bola aj najvyššia nameraná pevnosť v tlaku, a to 36 MPa. Ostatné vzorky mali po 90 dňoch pevnosť v tlaku okolo 20 MPa.

Na obrázku 2 je zobrazené porovnanie pevností ľahčenej vzorky do ktorej bolo pridané 200ml polystyrénu a bola vyrobená z granulačného popolčeka. Hmotnosť vzorky sa tým pádom znížila o 15,2 %. Zaujímavé je, že po 28 dňoch bola pevnosť v ohybe u ľahčenej vzorky takmer trojnásobná, zatiaľ čo pevnosť v tlaku bola oproti referenčnej vzorke o polovicu menšia.



Obrázok 2.: Vplyv prídavku polystyrénu na mechanickú pevnosť.

V ďalšom experimente bol sledovaný vplyv zmeny zhutňovania vzorky geopolyméru taktiež z granulačného popolčeka. Referenčná vzorka bola po naplnení do foriem položená na vibračný stolček, kde sa vplyvom natrasania a vibrácií zo zmesi uvoľňujú vzduchové bubliny a skompaktňuje sa. Ďalšia vzorka bola po naplnení do foriem uložená do nádoby, z ktorej bol odsatý vzduch, čím sme sa snažili dostať zo zmesi prebytočné bublinky ešte efektívnejšie. Následne boli vzorky vytvrdzované v sušiarňi a uložené pri laboratórnych podmienkach. Na obrázku 3 sú zobrazené pevnosti v ohybe a tlaku týchto vzoriek po 28 dňoch.



Obrázok 3.: Vplyv zmeny zhutňovania vzorky na mechanickú pevnosť. Obrázok

Je zrejmé, že vákuové zhutňovanie nespĺnilo teoretický predpoklad na zlepšenie vlastností spojiva. Pevnosť v ohybe je síce pri vákuovo zhutňovanej vzorke mierne vyššia, ale pevnosť v tlaku bola o 9 MPa menšia.

3. Záver

V práci je rozoberané porovnanie vytvrdzovacieho prostredia pri tvorbe alkalicky aktivovaných spojív – geopolymérov z fluidného popolčeka a vplyv prídavku polystyrénu a zmena zhutňovacieho procesu pri alkalickej aktivácii granulačného popolčeka. Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že pre fluidný popolček sa javí ako najideálnejšie vytvrdzovacie prostredie uchovanie v laboratórnych podmienkach, teda pri teplote okolo 20 °C. Zaujímavé bolo aj zistenie, že pri vzorke, ktorá bola vytvrdzovaná pri zvýšenej teplote 80 °C, sa postupom času

výrazne znižovala jej pevnosť. Prídavok polystyrénu do alkalicky aktivovaného granulačného popolčeka mal za následok síce zvýšenie pevnosti v ohybe, a to až trojnásobné, no pevnosť v tlaku bola zas o polovicu menšia. Zhutňovanie vo vákuu nesplnilo teoretický predpoklad lepšej konzistencie výslednej vzorky a jej pevnosť v tlaku bola dokonca nižšia ako pri referenčnej vzorke.

Pod'akovanie

Práca bola vykonaná v rámci riešenia APVV č. 0423-11 a VEGA 1/1222/12.

Literatúra

- [1] Zhi-tong Yao. Generation, characterization and extracting of silicon and aluminum from coal fly ash. Fly ash-Sources, applications and potential environmental impacts 2014; capter 1:3–57
- [2] CHINDAPRASIRT, P. – RATTANASAK, U. - JATURAPITAKKUL, C.: Utilization of fly ash blends from pulverized coal and fluidized bed combustions in geopolymetric materials, Cement & Concrete Composites 33, 55–60 st., 2011
- [3] MICHALÍKOVÁ, F. – FLOREKOVÁ, Ľ. – BENKOVÁ, M.: Vlastnosti energetického odpadu – popola, TUKE FBERG, Monografia, 2003. 20-21s. ISBN 80-8073-054-7
- [4] MICHALÍKOVÁ, F. – ŠKVARLA, J. – STEHLÍKOVÁ, B. – SISOL, M: Zhodnocovanie tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v tepelných elektrárňach, In: Odpadové fórum 2011, P. 1-8. ISBN 978-80-85990-18-8
- [5] DAVIDOVITS, J.: Geopolymer chemistry and applications. Institut geopolymer, 2008. ISBN 9782951482012
- [6] XU, H.; VAN DEVENTER, JSJ.: The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. Int J Miner Process 2000; 59:247–66.
- [7] Kovalchuk G, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. *Fuel* 2007; 86:315-322.
- [8] Rovnaník P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. Construction and Building Materials 2010; 24:1176-1183.
- [9] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis J L, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JSJ. Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci 2007; 42:2917–2933.

Kontakt

Ing. Juraj MOSEJ, tel: 00421902124975, e-mail: juraj.mosej@tuke.sk, TUKE – Technická univerzita v Košiciach, FBERG, Ústav zemských zdrojov, Oddelenie spracovania surovín, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovenská republika

Ing. Martin SISOL, PhD., e-mail: martin.sisol@tuke.sk, TUKE – Technická univerzita v Košiciach, FBERG, Ústav zemských zdrojov, Oddelenie spracovania surovín, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovenská republika

Ing. Miroslava DRABOVÁ, PhD., e-mail: miroslava.drabova@tuke.sk, TUKE – Technická univerzita v Košiciach, FBERG, Ústav zemských zdrojov, Oddelenie spracovania surovín, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovenská republika

Ing. Ivan BREZÁNI, PhD., e-mail: ivan.brezani@tuke.sk, TUKE – Technická univerzita v Košiciach, FBERG, Ústav zemských zdrojov, Oddelenie spracovania surovín, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovenská republika

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

KOMPOZITY NA BÁZI FLUIDNÍCH FILTROVÝCH POPÍLKŮ

LIGHTWEIGHT COMPOSITES BASED ON FLUID FILTER ASHES

Jakub Palovčík, Tomáš Opravil

Centrum materiálového výzkumu a Ústav chemie materiálů,
Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně

Anotace:

Práce je zaměřena na studium, přípravu a následnou analýzu pojiv a kompozitů na bázi fluidních filtrových popílků. Dále bylo zkoumáno využití odpadních polyesterových vláken jako výztuže v kompozitech na bázi výše zmíněných pojiv. U připravených testovacích tělísek, byly sledovány mechanické vlastnosti a fázové složení pomocí difrakční analýzy.

Annotation:

This thesis deals with study, preparation and analysis of binders and composites based on fluid filter ashes. It was further examined using of waste polyester fibers like reinforcement in this composites. The prepared beads were tested for mechanical properties and phase composition by diffraction analysis.

Klíčová slova: *Fluidní popílek, fluidní spalování, pevnost v tlaku, kompozitní materiály, objemová hmotnost.*

Keywords: *Fluid filter ash, fluidized bed combustion, compressive strength, composite materials, volume mass.*

1. Úvod

Současná problematika stavebních materiálů je, spjata s rostoucími cenami vstupních materiálů, energií, pracovní síly a environmentální politikou stejně jako jakýkoli jiný průmysl. Výroba stavebních materiálů je do poměrně významnou měrou závislá na těžbě nerostných surovin, ale jejich zásoby nejsou nevyčerpatelné. Těžba, doprava a zpracování těchto velkoobjemově zpracovávaných surovin je producentem zátěže ve formě prachu, hluku, emisí oxidu uhličitého a podobně. Tyto skutečnosti jsou v dnešní době regulovány legislativou a jejich nákladná řešení se promítají do výrobních nákladů výsledných produktů. Nabízí se řešení v podobě využití odpadů či druhotných surovin produkovaných průmyslem.

Jedním z nejvýznamnějších zdrojů odpadů je energetický průmysl založený na spalování uhlí. Při spalování uhlí vznikají kromě plyných exhalací a tepla také pevné produkty jako například různé druhy popílků, škvára, nebo kotelní prach. Dalšími alternativními produkty jsou produkty z emisních opatření, jako je například energosádrovec z odsíření spalin. Tyto produkty byly v dřívějších dobách brány jako odpady a primárním řešením bylo jejich skládkování, což je ekonomicky nevýhodné a ekologicky nepřilíš elegantní řešení. V dnešní době je velké množství těchto odpadů využíváno jako kvalitní druhotné suroviny, jež jsou za cenu jistých kompromisů vhodnými náhradami draze těžených a zpracovávaných nerostů.

Využívání odpadů z energetického průmyslu je závislé na jejich chemickém a fázovém složení a na jejich stabilitě a na stabilitě výsledného stavebního materiálu. Chemické i fázové složení produktu je závislé na druhu spalovaného materiálu, a způsobu jeho spalování a zpracování. Složení je tedy do jisté míry variabilní, což je jeden problémů praktického využívání těchto materiálu, se kterým se současná věda snaží vyrovnat. [1]

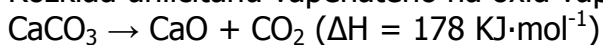
2. Materiál a metody a experimenty

2.1. Fluidní spalování uhlí

Fluidní spalování je proces, při kterém je namleté uhlí spalováno ve vznosu, v proudu vzduchu. Toto spalování je účinnější, než u klasických práškových kotlů. To je způsobeno větším množstvím spalovacího vzduchu, který je v kontaktu s palivem. Proto dochází k dokonalejšímu spalování. V praxi je mleté uhlí spalováno společně s mletým vápencem při teplotě okolo 850 °C, který slouží jako absorbent vznikajícího oxidu siřičitého. Vzniká síran vápenatý (anhydrit). Dochází tak k odsířování přímo v kotli bez nutnosti výstavby odsířovacích zařízení. Při fluidním spalování uhlí nedochází ke vzniku termického NO_x , pouze ke vzniku palivového NO_x , což je způsobeno nižší teplotou spalování a přispívá to ke snížení emisí proti vysokoteplotnímu spalování.

Reakce probíhající ve fluidní vrstvě:

Rozklad uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý, oxid uhličitý:



Reakce oxidu vápenatého s oxidem siřičitým za vzniku síranu vápenatého:



Optimální teplota této reakce je 800 až 900 °C, při nižší teplotě je odsíření méně účinné a při vyšších teplotách dochází ke zpětné reakci, kdy je síran vápenatý rozkládán zpět na oxid vápenatý a oxid siřičitý. [2][3]

2.2. Produkty fluidního spalování uhlí

Tuhé zbytky fluidního spalování se liší od zbytků vysokoteplotního spalování chemickým a fázovým složením. Je to směs minerálních složek zastoupených v uhlí, produktů spalování a produktů odsíření. Majoritními složkami jsou zde reaktivní amorfni aluminosilikát, anhydrit a měkce pálené vápno. U vysokoteplotních popílků jsou nejvíce zastoupenými složkami sklovitá fáze, mulit a křemen.

Z teploty spalování kolem 850 °C vyplývají i rozdíly ve vlastnostech, protože nedochází k natavování minerálních složek. Částice jsou po vyhoření uhlí porézní, nepravidelného tvaru, jejich sypná hmotnost je v rozmezí 500 – 700 kg·m⁻³. Fluidní popílků obsahují vyšší podíl SO₃ až 20 % hmot. a až 35 % hmot. CaO ve formě měkce páleného vápna, což může způsobit při použití ve formě pojiva tvorbu ettringitu.

Popílků z fluidního spalování jsou děleny do dvou kategorií podle místa odběru na ložový popel a filtrový popílek. Oba popely vznikají zároveň při procesu fluidního spalování, ale vlastnostmi a složením se výrazně odlišují.

Hrubý ložový popel je produktem fluidního spalování, jde o objemnější částice s vyšší hmotností, které propadnou fluidním prstencem. Vysoký obsah měkce páleného vápna a anhydritu způsobuje velmi dobré hydraulické vlastnosti tohoto materiálu, který při samotném smísení s vodou tuhne. Pro použití do záměsí bývá ložový popel často mletý. 0

Fluidní filtrový popílek je dalším produktem fluidního spalování uhlí, jde o drobné, lehké částice, neboli úlet, který je zachycován elektrostatickými odlučovači, jimiž jsou odváděny spaliny před vstupem do komína. Od hrubého ložového popele se liší především nižším obsahem CaO voleného i celkového, který je spolu s anhydritem nositelem hydraulických vlastností. [2][3][4][5][6]

2.3. Superplastifikátory

Superplastifikátory jsou chemické modifikující přísady do betonu, jde o organické makromolekulární povrchově aktivní látky, které svou adsorpcí na povrchu částic pojiva mohou měnit jejich náboj a tak dispergovat částice a upravovat konzistenci

připravovaného betonu. Tyto sloučeniny podstatně snižují vodní součinitel a snižují tak množství záměsové vody, při zachování dostatečně dobré zpracovatelnosti.

Během posledních desetiletí došlo k značnému vývoji v oblasti superplastifikátorů a vzniklo několik skupin podle složení makromolekulárního řetězce. Lignosulfonáty (s nízkým obsahem sacharidů), polykondenzát naftalensulfonátu s formaldehydem, polykondenzát sulfonovaného melaminu s formaldehydem, polyakryláty, polykarboxyláty. V alkalickém prostředí cementové suspenze disociují funkční skupiny $-\text{COOH}$ a $-\text{SO}_3\text{H}$ a vzniklé anionty reagují s kationty minerálních složek zrn (Ca^{2+} , Al^{3+}) za vzniku komplexních sloučenin. Anionty, jež se neúčastní reakcí s minerálními složkami zrn, jsou díky zápornému náboji vzájemně odpuzovány, společně s vlivem sterických efektů postranních řetězců dochází k deflokulaci. Délka a rozvětvení postranního řetězce určuje sterické efekty a výsledný účinek superplastifikátoru.

Superplastifikátory jsou nejčastěji dodávány ve formě vodných roztoků, různých viskozit a hustot, podle obsahu aktivní látky v roztoku a podle jejího chemického složení. Pro přípravu suchých směsí mohou být superplastifikátory dodávány také ve formě prášku. [7]

2.4. Polyesterová vlákna

Standartně dodávané vláknité výztuže do betonu jsou na bázi polyetylenu, polypropylenu, oceli, či na bázi skelných vláken. Klasické střešní fólie na bázi polyvinylchloridu (PVC), jsou vyztuženy textilní mřížkou na bázi polyesteru (PES). Tato mřížka zvyšuje pevnost a rozměrovou stálost fólie. Odpady vzniklé při výrobě střešních fólií obsahují velké množství PVC které lze by bylo možné recyklovat, ale obsah PES vláken přímou recyklaci komplikuje.

Separace PVC a PES vláken je prováděna pomocí technologie firmy Hosokawa Alpine. Principem separace je postupné zmenšování částic fólie až na velikost její původní tloušťky a uvolnění vláken sítě ze struktury původního materiálu pomocí smykových sil. Dochází rovněž k mechanické a pneumatické separaci PES vláken a PVC drtě. Drť PVC je recyklována zpět do výroby. Polyesterová vlákna opouští separaci ve formě „vaty“, či „cupaniny“ která obsahuje určité množství PVC, jež je strženo proudem vzduchu při separaci. Vlákna jsou krátká a obsažené zbytky drtě PVC jsou nerovnoměrně rozděleny. Další využití PES vláken, či případná likvidace je znesnadněna právě obsahem zbytkového PVC. Možnost použití PES vláken do kompozitu s matricí na bázi fluidního filtrového popílku a vápna by nabízela imobilizaci tohoto materiálu za cenu potencionálního zlepšení vlastnosti kompozitu, jako jsou objemová hmotnost a pevnost v ohybu. Jistým úskalím by mohlo být alkalické pH matrice, které by mohlo rozkládat PES, či PVC a znemožnit tak použití těchto vláken. Toto je dále řešeno v praktické experimentální části. [8]

2.5. Pevnostní zkoušky

Směsi byly připravovány na laboratorní míchačce, kde byla nejprve dávkována voda a případný superplastifikátor, poté byly přidány pevné komponenty. Homogenizace a úprava složení směsí byla prováděna a upraveny tak, aby měly vždy stejnou konzistenci. Takto připravené směsi byly hutněny na vibračním stole do připravených forem. Pro přípravu zkušebních těles (trámečků) byly použity formy o rozměrech 20×20×100 mm a 40×40×160 mm. Směsi zrály ve formách po dobu 24 hodin, při laboratorní teplotě. Poté byly trámečky odformovány a uloženy do zrací komory ($t = 20\text{ °C}$, vlhkost 90 – 100 %). Zkušební tělesa byla vyjímána po požadovaných dobách zrání (1, 7, 28 dní) a byly na nich prováděny pevnostní zkoušky. Trámečky byly před pevnostní zkouškou zváženy pro výpočet objemové hmotnosti. Vzorčky byly testovány na zařízení DESTTEST 3310. Vybrané zatuhnuté směsi byly namlety a podrobeny rentgenové difrakční analýze, kvůli analýze hydratačních produktů. [9][10]

2.6. Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda, která je používána k analýze struktury práškových materiálů. Princip metody spočívá v interakci svazku rentgenového záření s povrchem krystalického materiálu, kde dochází při splnění určitých podmínek k rozptylu paprsku a následné difrakci. Poloha a tvar difrakčních maxim je pro daný typ struktury jedinečná, tvoří takzvaný difraktogram, díky kterému lze určit strukturu a analyzovaného materiálu. [11]

2.7. Analýza vstupních surovin - fluidní filtrový popílek Tisová

Stanovení obsahu volného vápna bylo provedeno sacharátovou metodou podle normy ČSN P 72 2080. Průměrný obsah takto stanoveného vápna je ve fluidním filtrovém popílku Tisová 4,9%.

Prvková analýza byla provedena metodou rentgenové fluorescenční analýzy.

Tabulka 1.: Prvková analýza fluidního filtrového popílku Tisová:

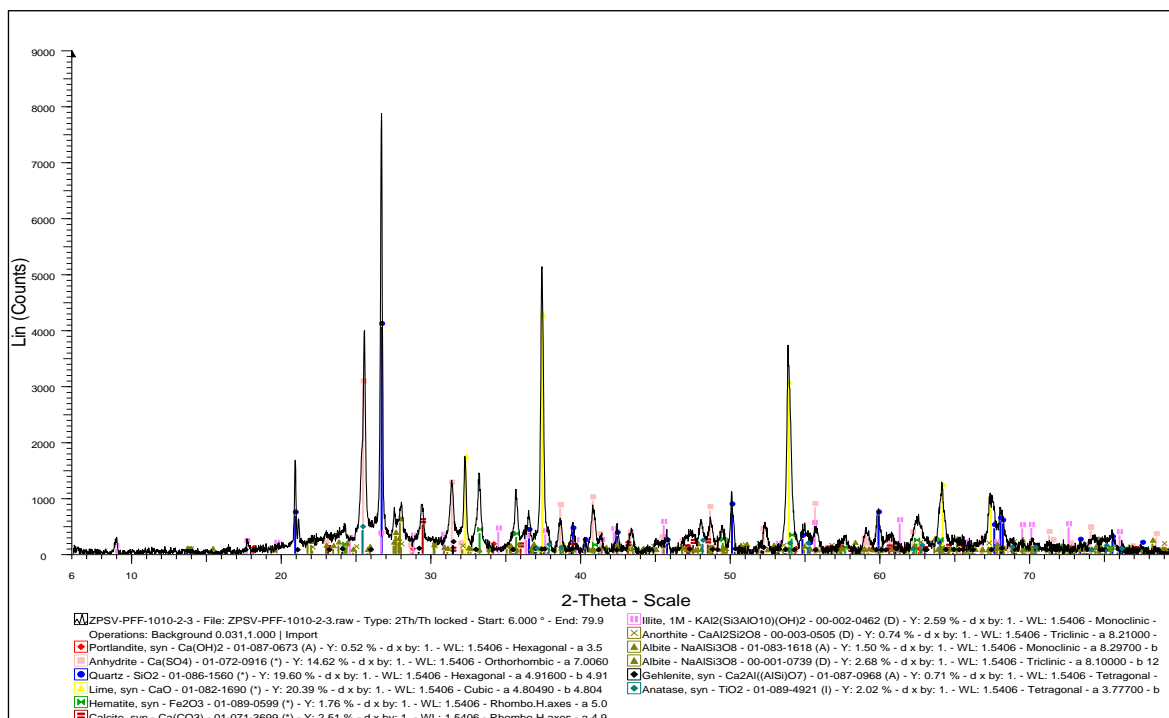
HLAVNÍ OXIDY											
	SiO₂	Al₂O₃	CaO	Na₂O	K₂O	MgO	SO₃	Fe₂O₃	TiO₂	P₂O₅	
%	33,9	22,4	22,8	0,66	0,67	0,85	5,19	7,17	5,41	0,31	
DOPLŇKOVÉ OXIDY											
	Cr₂O₃	MnO	NiO	CuO	ZnO	As₂O₃	ZrO₂	SrO	BaO	Sm₂O₃	WO₃
%	0,03	0,07	0,01	0,04	0,02	0,01	0,09	0,09	0,15	0,01	0,01

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverčí 95, Brno

Tabulka 2.: Tabulka přibližného zastoupení jednotlivých fází ve fluidním filtrovém popílku Tisová stanoveného na základě rentgenové fázové difrakční analýzy. Vysvětlivky: (+++) - fáze tvoří majoritní složku, (++) - fáze přítomna ve značném množství, (+) - fáze přítomna v malém množství, (?) - přítomnost fáze neprokazatelná, (-) - fáze není přítomna.

Portlandit	?
Anhydrit	+++
Křemen	+++
Oxid vápenatý	+++
Magnetit	-
Hematit	+
Illit	
Živce	++
Gehlenit	?
Kalcit	+
Anatas	+
Amorfní fáze	++



Obrázek 1.: Graf rentgenové difrakční analýzy fluidního filtrového popílku Tisová.

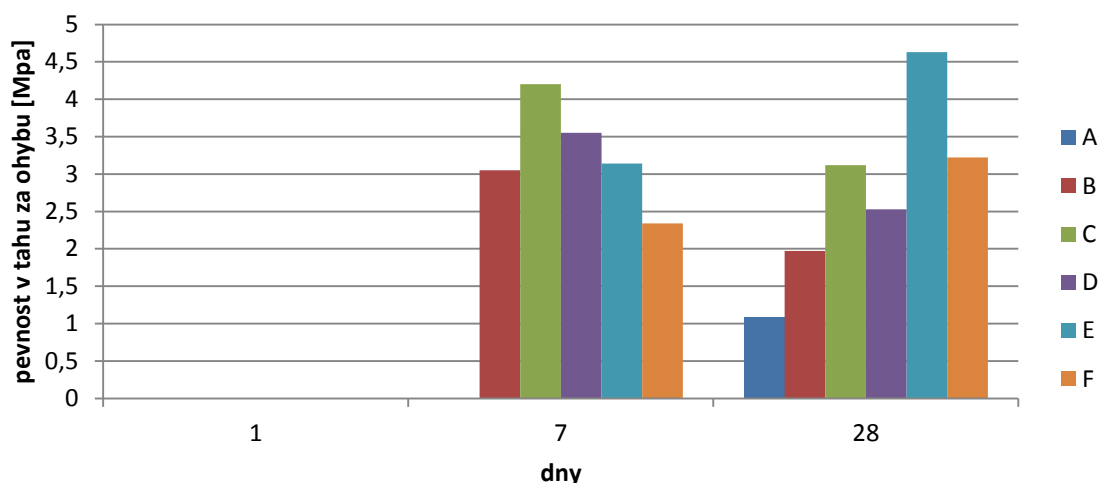
Vstupní analýza dokumentuje majoritní obsah oxidu křemičitého, hlinitého a vápenatého. Hlavními nositeli hydratačních vlastností jsou oxid vápenatý ve formě volného vápna a anhydrit.

2.8. Příprava a testování zkušebních těles

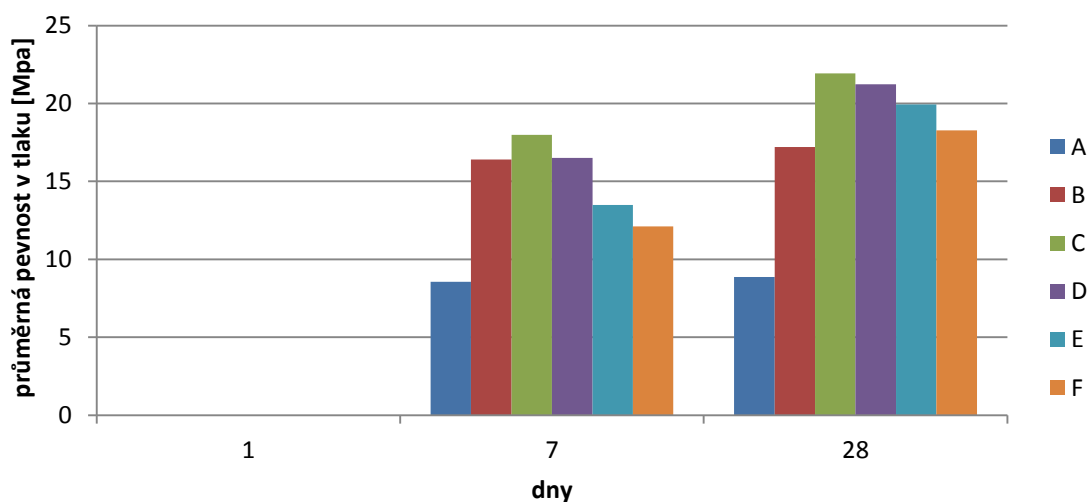
Byla připravena řada záměsí o složení uvedeném v tabulce 1, kde je uvedeno zastoupení fluidního popílku Tisová a vápenného hydrátu a vody. Připravené záměsí byly podrobeny zrání a následným pevnostním zkouškám po 1, 7 a 28 dnech.

Tabulka 1.: Tabulka složení připravených záměsí.

Označení	A	B	C	D	E	F
m popílek [g]	1000	950	900	850	800	750
m vápenný hydrát [g]	0	50	100	150	200	250
m voda [g]	622	624	606	627	635	645
w/c	0,62	0,62	0,61	0,63	0,64	0,65



Obrázek 2.: Pevnost v tahu za ohybu připravených záměsí.



Obrázek 3.: Pevnost v tlaku připravených záměsí.

Uvedené grafy znázorňují vývoj pevností připravených směsí. Po jednom dni bylo možné s tělesy manipulovat, ale jejich pevnosti byly nulové. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu bylo dosaženo po 28 dnech vzorkem E, který obsahoval 20 % vápenného hydrátu. Vzorek D dosáhl nejnižší pevnosti v tahu za ohybu pravděpodobně díky nedokonalému zhutnění a obsahu bublin ve své struktuře. Nejvyšší pevnosti v tlaku po 28 dnech bylo dosaženo vzorkem C s obsahem vápenného hydrátu 10 %.

Byly připraveny další směsi a kompozity s matricí připravenou na bázi výše zmíněných pojiv. Kompozity obsahovaly různé zastoupení polyesterových vláken s příměsí polyvinylchloridu. Tyto kompozity byly na pevnost testovány obdobně a ve stejných časových intervalech jako výše popsané. Všechny vzorky byly zváženy a následně byla vypočítána jejich objemová hmotnost. Konkrétní výsledky a závěry budou prezentovány na konferenci.

3. Závěr

Pevnostními zkouškami připravených zkušebních těles byly dokázány možnosti použití fluidních filtrových popílků jako matric pro netradiční kompozitní materiály. Rovněž aplikace odpadních polyesterových vláken z výroby střešních fólií se ukázala jako jeden z možných způsobů využití těchto doposud téměř nevyužitých materiálů. Připravená tělesa se vyznačovala nízkými objemovými hmotnostmi a některá dosahovala pevností v tlaku více než 20 MPa. Pro aplikaci těchto alternativních surovin je nutné vzít na vědomí fakt, že alternativní suroviny se mohou vyznačovat variabilním složením. Proto je třeba nejen provádět důkladné analýzy, ale také být připraven na drobné modifikace připravovaných matric.

Poděkování

Rád bych zde poděkoval svému vedoucímu Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. a pracovníkům Centra materiálového výzkumu a Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně.

Literatura

- [1] LEDEREROVÁ, J. a P. LEBER. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. Časopis Stavebnictví [online]. 2008, č. 4 [cit. 2015-12-20]. Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobestavebnich-hmot_N753
- [2] FEČKO, P., M. KUŠNIEROVÁ, B. LYČKOVÁ, V. ČABLÍK a A. FARKAŠOVÁ. Popílky. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.

- [3] OPRAVIL, T. Příprava kompozitů netradičního složení na bázi zbytků fluidního spalování uhlí. Brno, 2005. Diplomová práce. FCH VUT Brno.
- [4] KNĚZEK, Josef. Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů. 4. díl, Stavební kompozity s aplikací jemnozrnných průmyslových odpadních materiálů. 1. vyd. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012, 261 s. : il. ; 26 cm. ISBN 9788087397053.
- [5] HAVLICA, J, J BRANDSTETR a I ODLER. Possibilities of Utilizing Solid Residues from Pressured Fluidized Bed Coal Combustion (PSBC) for the Production of Blended Cements. Cement and Concrete Research [online]. 1998, vol. 28, issue 2, s. 299-307 [cit. 2015-12-20]. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00258-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884697002585>
- [6] SHENG, Guanghong, Qin LI a Jianping ZHAI. Investigation on the hydration of CFBC fly ash. Fuel [online]. 2012, vol. 98, s. 61-66 [cit. 2015-12-20]. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112001317>
- [7] KRÁTKÝ, J. Chemické modifikující přísady používané v anorganických pojivových systémech. Brno, 2004. Pojednání k disertační práci. FCH VUT Brno.
- [8] ŠPAČEK, I. -- KOTOVICOVÁ, J. Recyclation of plastic wastes from production of PVC roofing sheets. In MendelNet '09 Agro : proceedings of International Ph.D. students conference. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2009, ISBN 978-80-7375-352-8.
- [9] KALINA, M. Kompozitní materiály na bázi tuhých zbytků fluidního spalování. Brno, 2012. Bakalářská práce. FCH VUT Brno.
- [10] BETON SYSTEM S. R. O. BETON SYSTEM [online]. [cit. 2015-12-20]. Dostupné z: <http://www.betonsystem.cz/>
- [11] MÁSILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: CHEMPOINT [online]. 2011 [cit. 2015-04-13]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>

Kontakt

Jakub PALOVČÍK, tel: 00420 724 753 638, e-mail: xcpalovcik@fch.vutbr.cz,
Ústav chemie materiálů, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.
Ing. Tomáš OPRAVIL, Ph.D., tel: 00420 541 149 423, e-mail: opravil@fch.vutbr.cz,
Centrum materiálového výzkumu a Ústav chemie materiálů, FCH VUT v Brně,
Purkyňova 118, 612 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

MOŽNOSTI REGULACE VÝVINU HYDRATAČNÍHO TEPLA POMOCÍ PŘÍDAVKU ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKŮ

POSSIBILITY TO REGULATE THE HEAT OF HYDRATION BY THE ADDITION OF FLY ASH

Martin Sedlmajer, Tomáš Fojtík, Jiří Zach

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

Anotace:

Při hydrataci slínkových minerálů dochází při k uvolňování velkého množství tepla v relativně krátké době. Vlivem tohoto tepla dochází často ke vzniku napětí ve struktuře tvrdnoucího betonu, což může vést ke vzniku poruch v podobě trhlin. Tyto trhliny jednak snižují mechanické vlastnosti betonu, a také jeho trvanlivost a další vlastnosti (například vodotěsnost apod.). Regulovat intenzitu vývinu hydratačního tepla lze obecně různými způsoby, přičemž velmi perspektivní je ovlivnění vývinu hydratačního tepla využitím náhrady části cementu příměsí s latentně hydraulickými vlastnostmi. Mezi tyto příměsi patří například elektrárenský popílek. Příspěvek popisuje možnosti regulace hydratačního tepla pomocí popílku, a to jak z pohledu kinetiky hydratačních reakcí, tak i z pohledu změny mechanických vlastností.

Annotation:

When hydration of clinker minerals releases large amounts of heat in a relatively short time. Due to this heat often occurs in the structure of tension hardening concrete. This heat often leads to tension in the structure of the hardening concrete. Regulate the intensity of hydration heat can substitute part of the cement admixture with pozzolanic properties, such as fly ash.

Klíčová slova: popílek, hydratační teplo, hydratační teplota, cementová pasta

Keywords: fly ash heat of hydration, hydration temperature, cement paste

1. Úvod

Hydratace cementu je exotermní reakce, při které reagují slínkové minerály cementu s vodou za vzniku málo rozpustných sloučenin, které vzájemně pevně spojené vytváří mikrostrukturu ztvrdlého cementového kamene.

Při hydrataci je v každém okamžiku uvolňované teplo součtem tepel z různých fyzikálních a chemických pochodů, které probíhají souběžně. Nelze je od sebe jednoduše rozlišit, pouze sledovat jejich součet. Jedná se o:

- smáčecí teplo cementu,
- rozpouštěcí teplo slínkových minerálů,
- exotermické teplo hydrosilikátů a aluminátů,
- krystalizační a rekrystalizační teplo,
- adsorpční teplo vody na zplodinách hydratace.

V praxi se uvolňování hydratačního tepla navenek projeví zvýšením teploty cementové směsi, které je dáno množstvím vyvinutého hydratačního tepla a ztrátovým tepelným tokům z cementové směsi do okolního prostředí. V důsledku uvolněného hydratačního tepla dochází vlivem změny teploty k významným objemovým změnám (teplotní dilatace) a autogenního smrštění. Tyto objemové změny mají za následek náchylnost některých druhů betonu (betony s vyšším obsahem pojiva, betony masivních konstrukcí, betonáž v letním období) k praskání v raném stádiu tvrdnutí.

2. Snížení rizika vzniku hydratačních poruch

Snížit teplotu při hydrataci betonu lze jedním z následujících způsobů:

- omezení hydratačního tepla pojiva v betonu a regulace průběhu vývinu hydratačního tepla:
 - použití cementu s nízkým vývinem hydratačního tepla,
 - použití latentně hydraulických příměsí,
 - použití inertních příměsí zlepšujících mechanické vlastnosti zatvrdlého betonu a redukce použitého množství pojiva.
- Zvýšení teplotní (i tepelné) vodivosti čerstvého betonu:
 - zvýšení vodního součinitele,
 - použití komponent s vyšší tepelnou vodivostí,
 - zvýšení míry vyztužení.
- Zvýšení tepelné kapacity hydratujícího betonu:
 - zvýšení vodního součinitele,
 - zvýšení objemové hmotnosti čerstvého betonu (při použití čediče – cca +10%).
- Zvolit vhodné rozložení ukládání a ošetřování betonu.

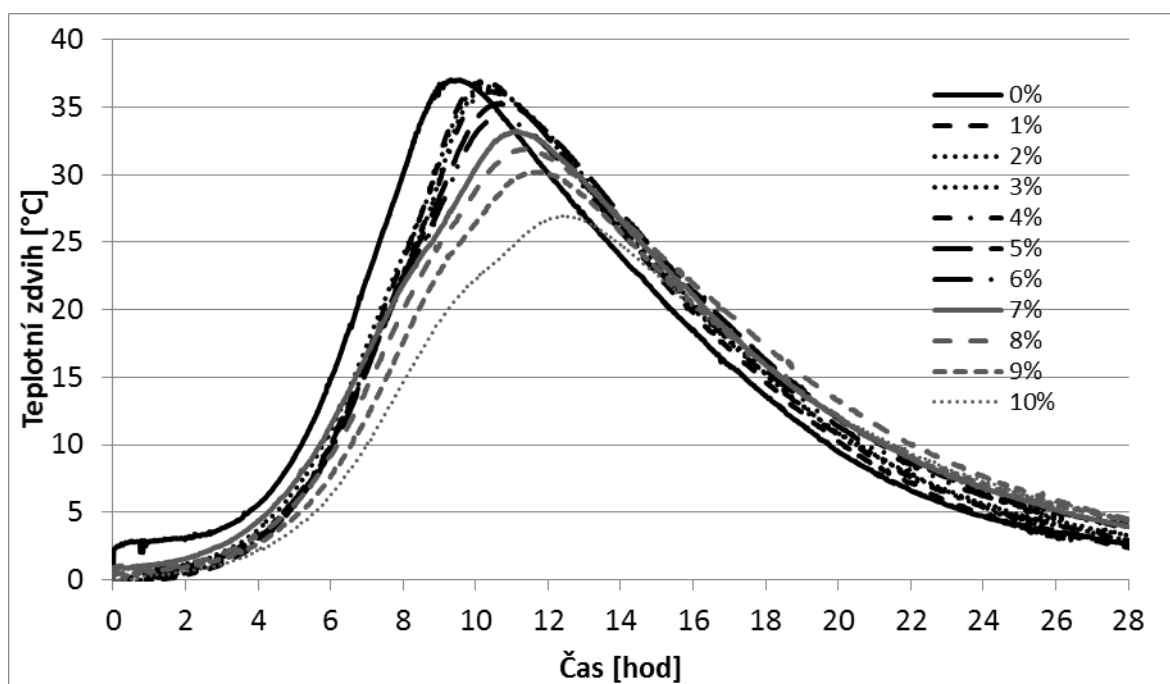
3. Využití popílků pro snížení intenzity vývinu hydratačního tepla

Elektrárenské popílký představují jednu z vhodných náhrad za část pojiva (optimálně v dávce do 10 – 15 %), kdy náhradou popílků dojde ke snížení vývinu hydratačního tepla (jak celkového, tak i intenzity hydratačního tepla v počáteční fázi hydratace) [1], za minimální změny vlastností mechanických. Elektrárenské popílký z klasické technologie jsou pro své chemicko-mineralogické složení řazeny mezi tzv. hydraulicky aktivní látky, označované též jako pucolány. Tyto látky samy o sobě netuhnou ani netvrdnou, nevykazují ani latentně hydraulické vlastnosti, avšak obsahují aktivní SiO_2 , který je schopen reagovat s vápenatými ionty za vzniku kalciumhydrosilikátových fází.

Elektrárenský popílek je možné aktivovat jednak chemickou cestou pomocí Ca^{2+} iontů [2, 3] (pomocí vápna nebo cementu) nebo cestou mechanickou, kdy se v současné době dosahuje nejlepších výsledků pomocí vysokorychlostního aktivačního mletí. Kombinací obou těchto způsobů je přimíláním popílků při výrobě cementu k portlandskému slínku. Společným mletím dojde jednak k velmi dobré homogenizaci výsledného (směsného) cementu a dále k potřebné aktivaci elektrárenského popílků.

4. Metodika prací

V rámci experimentálních prací byl ověřen vliv přídavku popílků na průběh hydratace a dále na mechanické vlastnosti past vyrobených z portlandského slínku a popílků.

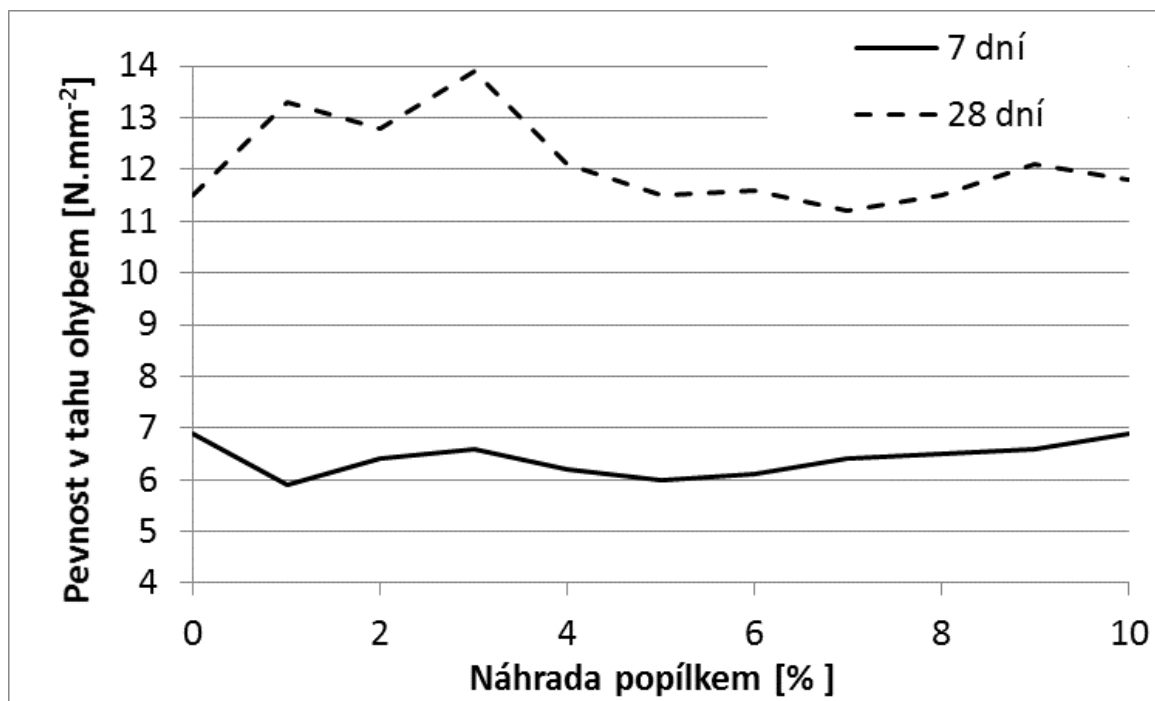


Obrázek 1.: Průběh teplotních zdvihů při hydrataci portlandského slínku s náhradou slínku popílkem (vodní součinitel 0,38, teplota +20 °C)

Náhrada portlandského slínku popílkem se pohybovala v rozmezí 0 – 10 %, přičemž homogenizace a zároveň i aktivace popílku byla zajištěna společným mletím (konstantní doba mletí). Intenzita vývinu hydratačního tepla byla sledována pomocí izoperibolických kalorimetrů. Aby bylo zajištěno možné srovnání jednotlivých vzorků a zajištěna opakovatelnost měření za identických okolních podmínek, byla nastavena v klimatizační komoře teplota okolí na +20 °C.

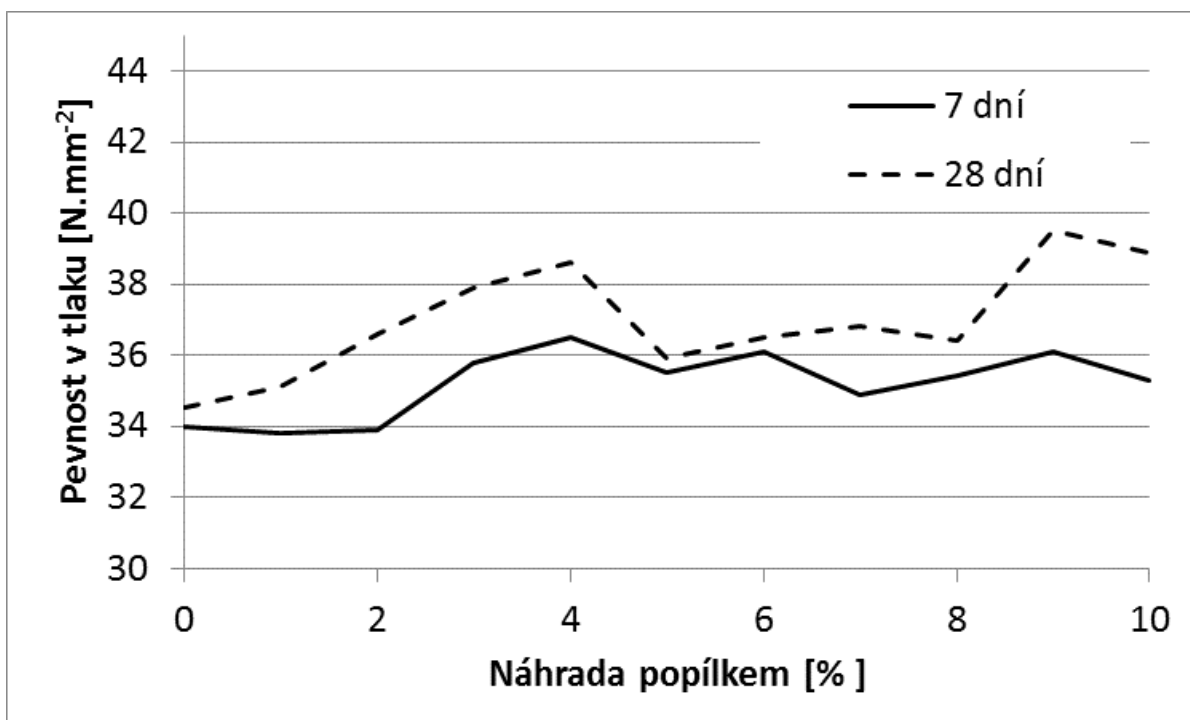
Jak je z obrázku 1 patrné, dochází se zvyšujícím se množstvím popílku k významnému snížení intenzity vývinu hydratačního tepla, což se projevuje jednak nižší maximální hodnotou vzestupu teploty v kalorimetru během hydratace a dále také nižší hodnotou směrnice teplotního nárůstu.

Stanovení mechanických vlastností bylo provedeno na vzorcích 40x40x160 mm v čase 7 a 28 dní od data výroby. Byla sledována pevnost v tahu ohybem a pevnost v tlaku. Výsledky měření jsou uvedeny na obrázku 2 a 3.



Obrázek 2.: Průběh pevnosti v tahu ohybem v závislosti na čase a množství popílku

Jak je patrné z naměřených hodnot, přídavek popílku nezhoršoval prokazatelně mechanické vlastnosti. Naopak u pevnosti v tlaku, stanovené po 28 dnech, bylo dosaženo vyšších hodnot. U pevností v tahu za ohybu významné změny mechanických vlastností zaznamenány nebyly. Vzhledem k tomu, že se jedná o technogenní pucolán a charakteru popílkových zrn, je předpokladem, že reakce popílku bude pozvolnější a dále bude docházet k pozvolnému zvyšování mechanických vlastností a hodnocení těchto parametrů je průkaznější v delším časovém horizontu, než je 28 dnů od data výroby.



Obrázek 3.: Průběh pevnosti v tahu ohybem v závislosti na čase a množství popílku

5. Závěr

Sérií laboratorních měření byl prokázán pozitivní vliv náhrady části portlandského slínku popílkem. Přídavkem popílku dochází u betonu k nárůstu jeho dlouhodobých pevností a zvýšení jeho odolnosti vůči agresivnímu prostředí. Hlavní přínos je však možné pozorovat v oblasti regulace hydratační kinetiky, kde přídavkem popílku je možné omezit objemové změny vznikající v počáteční fázi hydratace vlivem vyšších teplot a zlepšit tak výsledné vlastnosti betonu a především také jeho trvanlivost. Využití takto navržených betonů by bylo především v oblasti masivních konstrukcí, kde je problematika vývinu hydratačního tepla a maximálních teplot během hydratace velmi aktuální problematikou.

Dalším možným krokem, jak umocnit snížení teploty vlivem použitého popílku jako náhrady portlandského slínku, je kombinace s vhodnou plastifikační přísadou. Tento krok by vedl nejen ke snížení maximální hydratační teploty, ale současně i k pozvolnějšímu uvolňování hydratačního tepla.

Poděkování

Příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

Literatura

- [1] TKACZEWSKA, E.: Effect of size fraction and glass structure of siliceous fly ashes on fly ash cement hydration Original Research Article, In Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 1, 2014, Pages 315-321
- [2] WANG; X. LEE, H.: Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag Original Research Article. In Cement and Concrete Research, Volume 40, Issue 7, 2010, Pages 984-996.
- [3] VAGELIS, G., PAPADAKIS, S.: Effect of fly ash on Portland cement systems, Part I: lowcalcium fly ash, In Cement and Concrete Research Res Volume 29, 1999, Pages 1727–1736.

Kontakt

Ing. Martin SEDLMAJER, Ph.D., tel: 00420 541 147 516, e-mail: sedlmajer.m@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Ing. Tomáš FOJTÍK, Ph.D., tel: 00420 567 217 307 stritez@diton.cz, DITON s.r.o., Střítež 100, 588 11 Střítež u Jihlavy

Ing. Jiří ZACH, Ph.D., tel: 00420 541 147 516, e-mail: zach.j@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

VLIV TECHNOLOGIE SNCR Z POHLEDU ZPRACOVATELE A DISTRIBUTORA POPÍLKU

INFLUENCE OF SNCR TECHNOLOGY - PRODUCERS POINT OF VIEW

Roman Snop

ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

Anotace:

Zvyšující se nároky na kvalitu produkovaných zplodin, respektive emisí energetických jednotek spalujících uhlí znamená nasazení dodatečných ekologizačních technologií. V současné době se jedná zejména o redukci NO_x, kdy nové limity vstupují v platnost 1.1.2016. Z pohledu kvality VEP je klíčové zvolení typu technologie, které pro redukci oxidů dusíku budou použity. Vzhledem k ekonomickým bilancím dochází v ČR k instalacím hlavně nejlevnějších metod, které zajistí plnění emisních limitů. Takovou metodou je selektivní nekatalytická redukce (SNCR), kdy je prováděno nastříkávání roztoku močoviny nebo čpavkové vody do prostoru spalovací komory a dochází tak k chemickým přeměnám NO_x až na dusík a vodu. Současně to také ale znamená významný zásah do kvality produkovaných popílků, které s velkou pravděpodobností nebude možné bez úpravy používat ve stavebnictví, zejména pak jako náhrada cementu do betonu nebo při výrobě směsných pojiv.

Annotation:

Increasing demands on the quality of produced fumes or emissions of coal-fired power units is deploying additional green technologies. Currently, it is primarily the reduction of NO_x, the new limits come into force on January 1, 2016. From the perspective of the quality of the CCP's type selection key technologies for the reduction of nitrogen oxides will be used. Given the economic balances occur in the Czech Republic installations are mainly selected cheapest methods that ensure compliance with emission limits. Such a method is selective non-catalytic reduction (SNCR), which is performed by spraying the urea solution or ammonia water into the combustion chamber and hence to chemical conversion of NO_x to nitrogen and water. At the same time it also means but significant intervention in the quality of produced fly ash, which likely will not be possible without modification used in the construction industry, especially as a cement replacement in concrete or in the production of mixed binders.

Klíčová slova: Technologie DeNO_x, SNCR, kvalita popílků

Keywords: DeNO_x technology, SNCR, fly ash quality

1. Snižování obsahu oxidů dusíku ve spalínách

Zatímco emise oxidů síry jsou již po dlouhou dobu přísně sledovány a technická řešení jejich omezování dosáhla vysoký stupeň dokonalosti, emise oxidů dusíku stály dlouho stranou zájmu. Teprve s odhalením jejich škodlivosti, která je přinejmenším srovnatelná, ne-li větší než u oxidů síry, došlo k intenzivnímu výzkumu mechanismu jejich tvorby a možností snižování jejich emisí.

Důležité jsou dva zásadní termíny [1]– **1.1.2016** – první vlna platnosti nižších emisních limitů a **1.1.2020** – druhá vlna, která se týká zdrojů s výjimkou. Výjimku mají ze zákona spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, které z důvodu spalování domácího vysokosírného paliva, nejsou schopny dodržet předepsaný emisní limit a namísto emisního limitu pro oxid siřičitý mohou plnit stupně odsíření podle článku 31 směrnice 2010/75/ES o průmyslových emisích. Další výjimky lze ze zákona uplatnit pro spalovací stacionární zdroje, které budou součástí Přechodného národního plánu specifikované centrální zdroje tepla (článek 35 IED) a pro spalovací stacionární zdroje končící provoz. Pod pojmem oxidy dusíku rozumíme nejčastěji oxid dusnatý - NO a oxid dusičitý - NO₂. Pro oba oxidy se používá obecná zkratka - symbol NO_x. Kromě nich se vyskytují v malém množství též N₂O, N₂O₃ a N₂O₅.

Tabulka 1.: Specifické emisní limity a stavové a vztažné podmínky pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu, nebo obdobné povolení podle dřívějších právních předpisů, před 7. lednem 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014 s platností od 1.1.2016 [1]

Druh paliva	Specifické emisní limity NO _x (mg/m ³)		
	50-100 MW	>100-300 MW	> 300 MW
Pevné palivlo obecně	300	200	200
Biomasa	300	250	200
Rašelina	300	250	200
Kapalné palivo obecně	450	200	150
Zkapalněný plyn	200	200	200
Plynné palivo obecně	200	200	200
Zemní plyn	100	100	100
Koksárenský plyn	200	200	200
Vysokopeční plyn	200	200	200
Plyn ze zplynování rafinérských zbytků	200	200	200

Při celkové modernizaci elektrárny je možné docílit požadovaných emisních limitů primárními opatřeními, tedy optimalizací spalovacího procesu. Na mnoha zařízeních je ale taková investice nepřijatelná, a proto dochází k instalaci opatření sekundárních. Zde vyvstává celá řada komplikací. Aplikace odsiřovacích a denitrifikačních technologií je spojena s řadou otázek a problémů, souvisejících jednak s ekonomickou stránkou těchto procesů, jednak s širšími otázkami jejich napojení na celkovou hospodářskou strukturu a na dostupnou surovinovou základnu. S touto problematikou pak úzce souvisí volba technologií optimálních ve smyslu těchto uvedených hledisek. Kvantitativní posouzení je ovšem obtížné, protože příslušná čísla nejsou vždy k dispozici nebo jsou uváděna pro rozdílné podmínky a měřítka a rovněž z toho důvodu, že celá problematika ekologických technologií je v neustálém vývoji a veškeré údaje se neustále mění.

Obecně je možno říci, že veškeré ekologické technologie představují vždy dodatečné zatížení výroby jak investičními, tak i provozními náklady a že jsou proto z hlediska vlastní výroby energie neefektivní. Lze tedy pouze volit takovou technologii, která by v daných podmínkách cenu vyráběné energie zvyšovala minimálně, ovšem při dodržení dalších nezbytných podmínek.

Bohužel, vzhledem k nešťastnému trendu minimalizace investic, dochází v ČR často k instalacím technologií pro redukci NO_x metodou selektivní nekatalytické redukce (SNCR), kdy dochází k nastříkovaní roztoku močoviny nebo čpavkové vody do prostoru spalovací komory a dochází tak k chemickým přeměnám NO_x až na dusík a vodu. Současně to také ale znamená významný zásah do kvality produkovaných popílků, které s velkou pravděpodobností nebude možné bez úpravy používat ve stavebnictví, zejména pak jako náhrada cementu do betonu nebo při výrobě směsných pojiv. Při styku s alkálií totiž popílek s obsahem amonných solí bouřlivě reaguje za masivního uvolnění plynného čpavku.

2. Technologie SNCR

S technologií SNCR má naše společnost ČEZ Energetické produkty, s.r.o. průřezově zkušenosti i díky členství v organizacích ASVEP (Asociace pro využití energetických produktů) a ECOBA (European Coal Combustion Products Association), ze kterých vyplývá, že popílký po nasazení technologie SNCR jsou pro odběratele nevyhovující. Oproti spalovacím zařízením, kde je používáné černé uhlí, jsme v ČR navíc většinou znevýhodněni vyšší popelnatostí a vyšším obsahem síry v českém hnědém uhlí, což má při nástřiku roztoku močoviny či amonné vody za následek zvýšený obsah amonných solí v popílku. Proto prakticky neexistují adekvátní reference pro tento proces. Největší problém představuje uvolňování plynného amoniaku při přidavku vápna, vápenného hydrátu, portlandského cementu či jiných alkálií jako jsou např. louhy.

Pro ověření této skutečnosti jsme provedli řadu testů a zkoušek, kde byly zjišťovány vlivy produktů vznikajících při nastříkovaní močoviny na popílek i na materiál používaného zařízení.

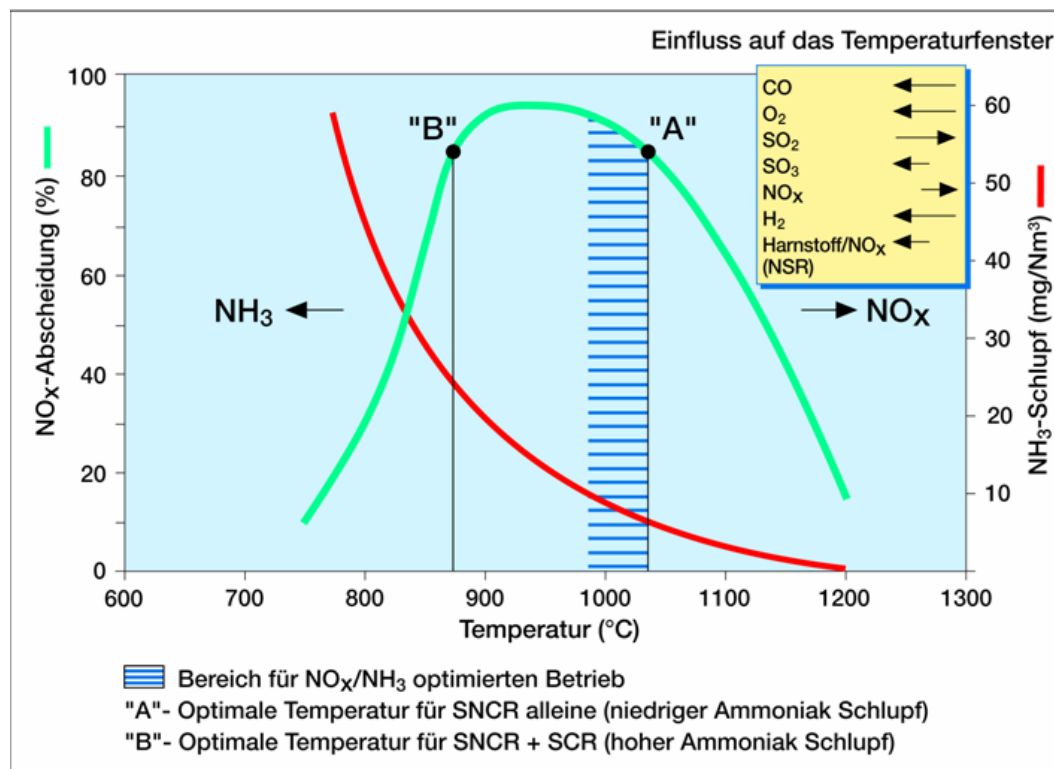
2.1. Technologie SNCR

Selektivní nekatalytická redukce (Selective non-catalytic reduction, dále SNCR). Díky absenci katalyzátoru odpadají problémy spojené s jeho instalací, výměnou, znečištěním atd. SNCR je atraktivní pro nižší cenovou náročnost, zachování kvality popílku a snadnější změnou v případě modifikace technologie spalování. Nevýhodou je nízká účinnost (30 – 50 %), vysoké nároky na přesnost měření teplotního profilu kotle a vysoká koncentrace zbytkového amoniaku ve spalinách (snaha o 5, většinou ale 10-20 ppm).

Jako redukční činidla se v SNCR používají amoniak, močovina a kyselina kyanurová. V samotných chemických reakcích dominují reakce radikálů $\text{NH}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$. Amoniak reaguje s hydroxylovým iontem za vzniku NH_2^- , který následnými reakcemi snižuje množství NO_x ve spalinách. SNCR reakce je účinná v rozsahu teplot 900 - 1100 °C, který se nazývá teplotní okno. Teplotní rozsah je tak úzký, že činidlo se nemůže důkladně míchat se spalinami, reaguje s NO_x neadekvátně, což vede k nízké redukci NO_x .

Teplota, doba zdržení a množství redukčního činidla jsou hlavní parametry, které ovlivňují účinnost SNCR procesu. Za účelem zlepšení účinnosti SNCR je možnost přidavku různých přísad. Například alkalické nebo hořlavé látky mohou snížit teplotu, při které probíhá SNCR.

Závislost množství odstraněných NO_x v závislosti na teplotě je uvedena na obrázku 1.



Obrázek 1.: Množství odstraněných NO_x při SNCR v závislosti na teplotě.

2.2. Produkty z procesu odstranění NO_x metodou SNCR

Jelikož se amoniak či močovina nastříkuje v přebytku, dochází k reakcím síry a amoniaku, což má za následek vznik síranu či hydrogensíranu amonného v popílku.

Většinou je majoritním produktem tohoto způsobu eliminace NO_x ve spalinách hydrogen síran amonný (NH₄HSO₄), ten může pomalu přecházet na síran amonný (NH₄)₂SO₄. Pro omezení těchto produktů je žádoucí co nejnižší obsah SO₃ ve spalinách. Dalšími produkty mohou být hydrogen uhličitán amonný (NH₄HCO₃) nebo dusičnan amonný (NH₄NO₃), tyto dva produkty však nevznikají v procesu primárně, ale spíše při výkyvech a změnách v procesu spalování či samotného zbavování NO_x.

Provedenými testy, kdy byl připraven stabilizát (směs popílku, CaO, EGS a vody) z popílku po denitrifikaci ukazuje na skutečnost, že vzhledem ke kyselé povaze produktů denitrifikace, tyto sloučeniny velice rychle a ochotně reagují s CaO (neutralizace). Produktem této reakce je voda, příslušná sůl a amoniak, který se naráz a ihned po záměsu uvolní. Pro produkt hydrogensíran amonný platí, že je k reakci s alkáliemi velice svolný. Experimentálně bylo zjištěno, že stačí méně než 0,3 % (0,3g ve 100g) CaO na rozběhnutí reakce a uvolnění NH₃.

Reakce amonných solí s CaO nemá zásadní vliv na pevnostní vlastnosti betonu, ale unikající amoniak způsobuje velmi nepříjemný zápach, který může mimo jiné způsobit zdravotní komplikace, zejména v uzavřených prostorech. Pro výrobu betonu je již absolutně nepřijatelné množství vyšší než 75 ppm. Provedenými testy byla ale zjištěna reaktivita s běžně používanými aditivy při výrobách betonu, např.: plastifikátory. Ze směsí, které obsahovaly plastifikátory na bázi polykarboxylátů (běžně komerčně využívané ACE 40 a Chryso Fluid Prémia 330), docházelo k viditelnému úniku plynu – NH₃ (na povrchu se tvořili malé, rychle praskající bubliny), což bylo provázeno značným zápachem a pěněním. Kontaminovaný popílek amonnými solemi tedy bude mít velice omezené použití. Nehledě na předpokládaný vliv na urychlení karbonatce betonu nebo korozi užívaných výztuží.

2.3. Vliv produktů v popílku po SNCR na zařízení a podmínky pro jeho obsluhu

Vlivem amoniaku může dojít ke vzniku látek způsobujících korozivní prostředí.

- za použití činidel na bázi amoniaku nebo močoviny spolu s vyšším obsahem síry v palivu existuje nebezpečí vzniku produktů v podobě amonných solí, které jsou relativně vysoce korozivní (síran amonný)
- vyšší popelnatost navíc může představovat větší plochu pro kondenzaci a akumulaci těchto nežádoucích produktů v rozporu s řídicím měřením čpavkového skluzu a je tedy možná tvorba „žíravých úsad“ v zařízení

Zcela prioritní problematikou je zajištění hygienických a bezpečnostních opatření pro pracovníky, kteří zajišťují proces odsunu popílku z elektrárny a zajišťují výrobu a ukládání popílků. Při prozatímních zkušenostech je možné očekávat výskyt amoniaku v technologických budovách o vzdušných koncentracích okolo limitních expozičních litů dané českými legislativními předpisy. V Česku platí limity PEL* 14 mg.m⁻³ i NPK-P** 36 mg.m⁻³, při emisích do ovzduší nad 10 000 kg ročně platí navíc povinnost hlášení do Integrovaného registru znečišťování. V provozech, kde nedochází ke styku popílků s alkáliemi, je přímý kontakt pracovníků s unikajícím čpavkem omezený, ale u takových případů se zase stává prioritou zajištění zamezení vlivu na životní prostředí. Hromadění amonných solí představuje vnášení dusíkatých látek formou průsakových vod do okolního prostředí, což může mít za následek ovlivnění některých ekosystémů nebo kvalitu okolních vod. Stejně tak by bylo kritické, kdyby docházelo k uvolňování v blízkosti vodních zdrojů či toků, protože amoniak je vysoce toxický pro vodní organismy.

Sekundární problematika tkví v tom, že díky instalacím zmiňovaných technologií SNCR dojde pravděpodobně ke značnému omezení prodeje popílku. Také se bude nutno připravit na testování popílků a výrobků dle požadavků podle registrační dokumentace REACH. V případě skupiny ČEZ se jedná o provozy na Elektrárně Počerady a Energotrans (Mělník I), nejpozději od 1.1.2016. Provoz Mělníku III bude pravděpodobně ukončen na konci roku 2016. Tento stav bude trvat do té doby, než se nalezne vhodné řešení, jak optimalizovat provoz technologie SNCR a snížit obsah amonných solí v popílcích nebo popílky upravovat. V roce 2020 jsou poté na řadě zdroje s výjimkou. Při nejhorším scénáři je možné, že prodej vysokoteplotních popílků ze skupiny ČEZ bude probíhat pouze v Dětmovicích, kde je nainstalována technologie katalytické redukce a problémy s kontaminací popílků při správné funkci nenastanou.

* PEL - Přípustné expoziční limity

** NPK-P - Nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší

3. Závěr

Následný vývoj produkce vedlejších energetických produktů je těžké předvídat, protože je ovlivněn mnoha faktory. Klíčovým faktorem je však bezpochyby postupná instalace technologických zařízení pro ochranu ovzduší v elektrárnách (snížování emisí tuhých látek a plyných škodlivin), což může mít za následek výrazné omezení produkce VEP a pomalu vést až k útlumu výroby energií spalováním uhlí. Nejvýznamnějším faktorem značně limitujícím využití energetických produktů, které budou produkovány na stárnoucích spalovacích zařízeních, je prozatímní nemožnost použití popílků po technologii DeNOx metodou SNCR ve stavebnictví.

Naše společnost ČEZ Energetické produkty má připraveno řešení pro zachování prodeje, které je však podmíněno nemalými investicemi. Jedná se o výstavbu nových distribučních center v oblasti pánevních elektráren na severu Čech, které

se po dokončení obnov elektráren Tušimice, Prunéřov a Ledvice stanou dominantou výroby elektrické energie i produkce popílků skupiny ČEZ. Situace pro zákazníky by se rovněž zlepšila úspěšným spuštěním provozu nového zdroje Elektrárny Ledvice, kde se díky velice specifické technologii – věžový granulační kotel o výkonu 660 MW. Tento nadkritický a vysoce účinný blok je jediný v ČR a výjimečný i ve střední Evropě.

Dále se naše společnost ve spolupráci s vysokoškolskými výzkumnými týmy a specialisty z oboru zpracování stavebních materiálů zabývá novými postupy při zpracování kontaminovaných popílků po technologiích SNCR, jak z hlediska vlastního zpracování, tak z hlediska znovu uvedení na trh. Rovněž připravujeme provedení vybraných toxikologických testů pro debaty s příslušnými úřady jako je např.: ECHA či ČIŽP. V tomto směru jsme připraveni spolupracovat s dalšími subjekty a společně tak eliminovat nepředpokládané vedlejší negativní efekty na životní, pracovní i tržní prostředí, které vyplývají s přemíry ekologizačních aktivit Evropské Unie.

Literatura

[1] Legislativní příručka [online]. 2012 [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: <http://www.inisoft.cz/strana/vyhlaska-415-2012-p2>

Kontakt

Ing. ROMAN SNOP, e-mail: roman.snop@cez.cz, ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

VLIV POPÍLKU Z VYSOKOTEPLTNÍHO A FLUIDNÍHO SPALOVÁNÍ NA VLASTNOSTI PAST Z PORTLANDSKÉHO CEMENTU

EFFECTS OF HIGH-TEMPERATURE AND FLUIDIZED BED COMBUSTION ASHES ON THE PORTLAND CEMENT PASTES PROPERTIES

**Šiler P., Bayer P., Sehnal T., Kolářová I., Opravil T.,
Šoukal F.**

Centrum Materiálového Výzkumu, Fakulta Chemická,
Vysoké Učení Technické v Brně

Anotace:

Tato práce byla zaměřena na porovnání účinků vysokoteplotního úletového popílku a popílku z fluidního spalování na hydrataci portlandského cementu a pevnost výsledných materiálů. Pro tuto práci byly použity dva vzorky vysokoteplotního popílku (FAT a FAP), jeden vzorek popílku z fluidního spalování (FBCA) a jeden vzorek úletového fluidního popílku (FFA).

Annotation:

This work was aimed at the comparison of the effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement and compressive strength of resulting materials. Two samples of high-temperature fly ash (FAT and FAP), one sample of fluidized bed combustion ash (FBCA) and one sample of fluidized filter ash (FFA) were selected for this work.

Klíčová slova: *Isoperibolická kalorimetrie, hydratace, cement, vysokoteplotní úletový popílek, popílek z fluidního spalování*

Keywords: *Isoperibolic calorimetry, hydration, cement, fly ash, fluidized bed combustion ash*

1. Úvod

Měřené cementové pasty byly připraveny se stejným poměrem vody k pojivu (0,4). Náhrada byla zvolena 10, 20, 40 a 60 hm. %. Vliv popílku na hydrataci portlandského cementu (C) byl měřen isoperibolickou kalorimetrií. Pevnost v tlaku byla stanovena po 1, 7 a 28 dnech ošetřování.

2. Experimentální část

2.2. Mechanické vlastnosti

V tabulce 1 jsou shrnuty pevnosti v tlaku naměřené po 1, 7 a 28 dnech v MPa.

Tabulka 1.: Naměřené pevnosti sledovaných vzorků

Vzorek	1 den	7 dní	28 dní	Vzorek	1 den	7 dní	28 dní
C	34	61	71	C10FFA	26	60	80
C10FAT	27	58	62	C20FFA	21	51	70
C20FAT	22	49	59	C40FFA	18	40	55
C40FAT	12	37	47	C60FFA	18	42	51
C60FAT	5	24	33	C10FBCA	27	53	87
C10FAP	28	55	59	C20FBCA	25	55	81
C20FAP	21	48	57	C40FBCA	17	52	79
C40FAP	13	43	41	C60FBCA	8	36	56
C60FAP	7	26	34				

Všechny pevnosti v tlaku naměřené pro vzorky s vysokoteplotním popínkem jsou menší než u čisté cementové pasty. Mírně vyšší pevnost naměřená u vzorků s FAT je vlivem nižší velikosti částic (x50 FAT = 10,54 μm , x50 FAP = 36,10 μm) a většího množství amorfní fáze (FAT = 53 %, FAP = 42,4 %).

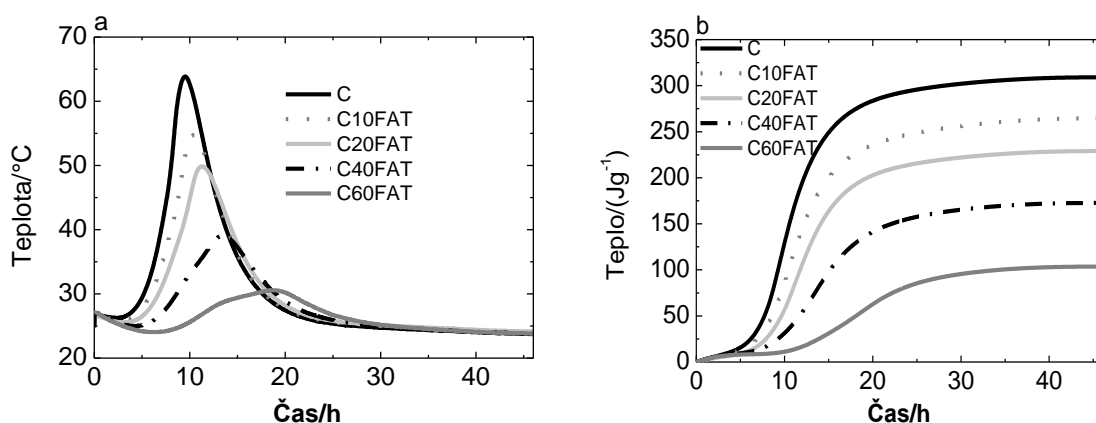
Po 28 dnech byly naměřeny vyšší pevnosti v tlaku než pro cementovou pastu u vzorků s náhradou 10, 20 a 40 % FBCA a 10 % FFA, díky přítomnosti volného vápna (FBCA = 3,8 %, FFA = 12,4 %) a amorfní fáze (FBCA = 37,8 %, FFA = 21,5 %). Tyto sloučeniny zvyšují pevnost přes pucolánovou reakci za vzniku dalšího CSH gelu [1]. Vzorky s FBCA dosáhly vyšších pevností. Tento popílek obsahuje vyšší množství amorfní fáze. Podle těchto výsledků, konečná pevnost po 28 dnech, závisí především na množství amorfní fáze.

2.1. Kalorimetrická měření

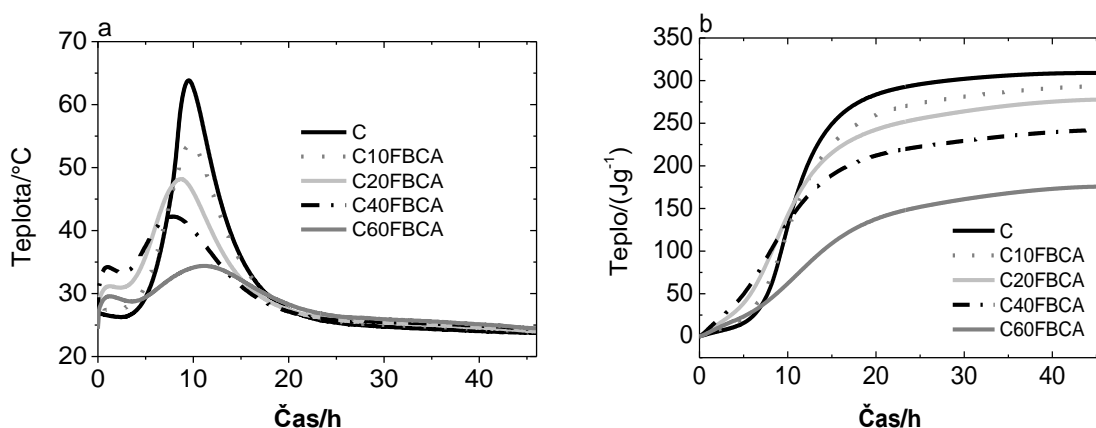
Na obrázku 1 a 2 jsou kalorimetrické křivky, znázorňující chování vysokoteplotního popílku FAT a fluidního popílku FBCA na hydrataci portlandského cementu.

Obecně platí, že vyvinuté teploty a celkové uvolněné teplo se snižují se zvyšujícím se množstvím popílku u všech měřených vzorků. Dosažené hodnoty jsou vždy nižší než hodnoty naměřené u referenčního cementu z důvodu nižší reaktivity popílku oproti cementu.

Díky silně exotermické reakci volného vápna se na kalorimetrických křivkách vzorků s fluidním popínkem objevuje další pík v prvních hodinách hydratace. Díky této reakci dochází také ke zrychlení hydratace. Naproti tomu, v přítomnosti vysokoteplotního popílku hydratace je hydratace zpomalena.



Obrázek 1.: Diferenciální (a) a integrální (b) kalorimetrická křivka vysokoteplotního popílku FAT



Obrázek 1.: Diferenciální (a) a integrální (b) kalorimetrická křivka ložového fluidního popílku FAT

Při nižším množství popílku (náhrada 10 a 20 %), je maximální dosažená teplota přibližně stejná pro oba typy popílku. Při vyšších náhradách (40 a 60 %), dosahují fluidní popílky vyšších teplot.

Chování obou typů vysokoteplotních popílků je velmi podobné.

Během prvních deseti hodin hydratace je množství vyvinutého tepla u vzorků s fluidním popílkem vyšší, než pro cementové pasty, což je způsobeno především reakcí volného vápna.

U fluidních popílků dosahují vzorky s FBCA nižší teploty. K tomu dochází díky větší velikosti částic a nižšímu množství volného vápna. Při porovnání hodnot celkového uvolněného tepla, byly zaznamenány stejné trendy, jako a maximální teploty. Fluidní popílek také vykazuje vyšší produkci tepla než vysokoteplotní, ale nižší než PC.

3. Závěr

Cílem práce bylo zhodnotit vliv vysokoteplotních popílků (FAT a FAP) a fluidních popílků (FFA a FBCA) na vlastnosti past z portlandského cementu.

Kalorimetrická měření pomocí isoperibolické kalorimetrie ukázala vznik dalšího píku na kalorimetrické křivce vlivem reakce volného vápna. U všech vzorků s popílkem byly naměřené nižší hodnoty maximální dosažené teploty i celkového uvolněného tepla než u samotného cementu. Při použití fluidního popílku dochází díky reakci volného vápna k urychlení hydratace, zatímco u vysokoteplotního popílku dochází k retardaci.

Při měření pevností v tlaku byly u všech vzorků s vysokoteplotními popílkem naměřeny nižší hodnoty než u cementové pasty. Po 28 dnech byly naměřeny vyšší pevnosti v tlaku než pro cementovou pastu u vzorků s náhradou 10, 20 a 40 % FBCA a 10 % FFA, díky přítomnosti volného vápna a amorfní fáze. Podle těchto výsledků, konečná pevnost po 28 dnech, závisí především na množství amorfní fáze.

Poděkování

Tato práce byla podporována projektem Národního Programu pro Udržitelnost (MŠMT) REG LO1211.

Literatura

[1] ŠILER, P. a kol.: EFFECTS OF HIGH-TEMPERATURE FLY ASH AND FLUIDIZED BED COMBUSTION ASH ON THE HYDRATION OF PORTLAND CEMENT

Kontakt

Ing. Pavel ŠILER, Ph.D., tel: 00420 541 149 366, e-mail: siler@fch.vutbr.cz, Centrum Materiálového Výzkumu, FCH VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno.

FLUIDNÍ SULFÁTOVÁPENATÝ POPÍLEK

FLUID SULFOCALCIC ASH

František Škvára¹, Roman Snop², Rostislav Šulc³,
Zuzana Zlámalová Cílová¹, Adéla Peterová¹,
Lubomír Kopecký⁴

¹Ústav skla a keramiky, fakulta chemické technologie,
VŠCHT Praha,

² ČEZ Energetické produkty s.r.o., Hostivice,

³ Katedra technologie staveb, fakulta stavební ČVUT v Praze,

⁴ Katedra mechaniky, fakulta stavební ČVUT v Praze

Anotace:

Sulfátovápenatý popílek vzniká při fluidním spalování uhlí za přítomnosti vápence. Od běžného úletového elektrárenského popílku se odlišuje svým složením a vlastnostmi. Obsahuje volné CaO, CaSO₄ a částečně slinuté aluminosilikáty. Při styku s vodou vzniká Ca(OH)₂, ettringit a v malé míře C-S-H fáze. Informací o těchto popílcích je v literatuře velice málo.

Annotation:

Sulfocalcic ash is formed during the fluidized bed combustion of coal in the presence of limestone. It differs from classical fly ash by its composition and properties. Sulfocalcic ash contains free CaO, CaSO₄ and partially sintered aluminosilicates. In contact with water, it produces Ca(OH)₂, ettringite and a small amount of the CSH phase. There is little information about these ashes in the literature.

Klíčová slova: Fluidní sulfátovápenatý popílek, morfologie popílků, hydratace popílků

Keywords: Fluid sulfocalcic ash, morphology of ashes, hydration of ashes

1. Úvod

Při výrobě elektrické energie spalováním uhlí a následným odsiřováním kouřových plynů vznikají jako hlavní sekundární produkty úletové popílky, sádrovce a fluidní popílky. Tyto produkty jsou produkovány v celosvětovém měřítku v obrovských kvantech. Úletový popílek vzniká při spalování uhlí při teplotách nad 950 °C (často nad 1 100 °C). Sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vzniká převážně mokrou vápencovou vypírkou při odsiřovacích procesech kouřových plynů. Těmto dvěma materiálům je věnována v literatuře dosti obsáhlá pozornost. Dalším produktem je popílek, který vzniká při fluidním spalování uhlí. V České republice a v některých dalších zemích je fluidní spalování uhlí kombinováno s odsiřováním kouřových plynů tím, že mleté uhlí je smíšeno s mletým vápencem. V České republice je produkováno ročně cca 1,5 milionu tun tohoto typu popílku. Částice fluidního popílku (podle ČSN 72 2080 „Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely“) jsou tuhé zbytky fluidního spalování uhlí, směsi minerálního podílu uhlí a produktů odsiřování vzniklých reakcí sorbentu (např. vápence, dolomitu) s oxidem siřičitým (teplota jejich vzniku nepřesahuje 850 °C). Termín fluidní popílek je však v zahraniční literatuře chápán jiným způsobem (*Tabulka 1*). Fluidní popílek (podle ČSN 72 2080) na rozdíl od úletového popílku obsahuje CaSO_4 , a proto je pro jeho značení vhodnější termín **sulfátovápenný popílek** (sulfocalcic ash).

Tabulka 1.: Terminologie popílků.

český termín	anglický termín
Úletový popílek	Fly ash
Fluidní popílek (fluidní spalování uhlí)	CFBC ash (circulated fluid bed combustion) FBC ash (fluidized bed combustion)
Fluidní popílek z fluidního spalování uhlí s vápencem	Partially sulfated CFBC ash Dry flue gas desulfurization product Soil shale CFBC ash Sulfocalcic ash
Ložový popel z fluidního spalování uhlí	CFBC spent bed material CFBC bottom ash

Pro úletový popílek existuje řada norem, které vymezují jeho složení. Jsou v nich vymezeny limity pro obsah SiO_2 , obsah aktivního SiO_2 (ČSN EN 197-1), obsah CaO (CSA A3001), obsah $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ASTM C 618). Všechny normy striktně vymezují obsah SO_3 na max. hodnotu 3–5 %. Sulfátovápenný popílek těmto normám nevyhovuje, a proto je dosud jeho využití pro výrobu betonu nepřipustné. V literatuře nejsou zatím uvedena specifická kritéria pro sulfátovápenný (fluidní) popílek. Pouze Anthony a spol. [1] navrhli pro charakterizaci těchto popílků hmotnostní kritéria:



kteřá by mohla být použita při hodnocení vlastností sulfátovápenných popílků.

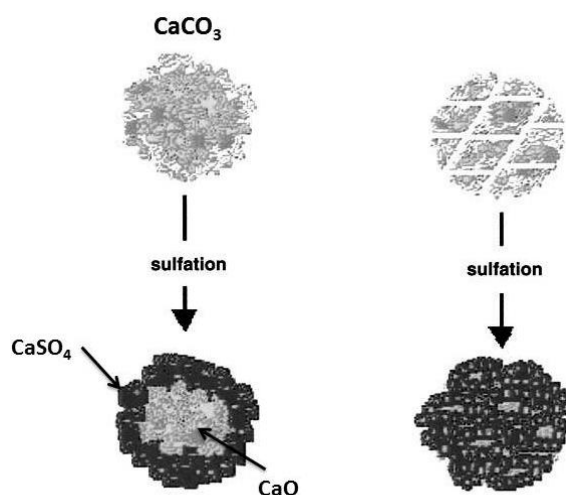
2. Sulfátovápenné popílký

2.1. Mechanismus vzniku sulfátovápenných popílků

Při spalování mletého uhlí a vápence při teplotách 800–950 °C probíhají dvě základní reakce:



Při těchto procesech dochází k rozkladu vápence a následné sulfatizaci CaO. Výsledný produkt obsahuje na povrchu částice CaSO₄ a uvnitř částice CaO [2]. Částice CaSO₄ podle této představy obklopují částice CaO (pseudomorfózy z CaCO₃). Pokud je částice CaCO₃ kompaktní, pak je kolem CaO vrstva CaSO₄. Ale pokud má částice trhliny, je sulfatizace prakticky úplná a částice obsahují minimum CaO (*Obrázek 1*).



Obrázek 1.: Představa o sulfatizaci vápence při vyšších teplotách [2].

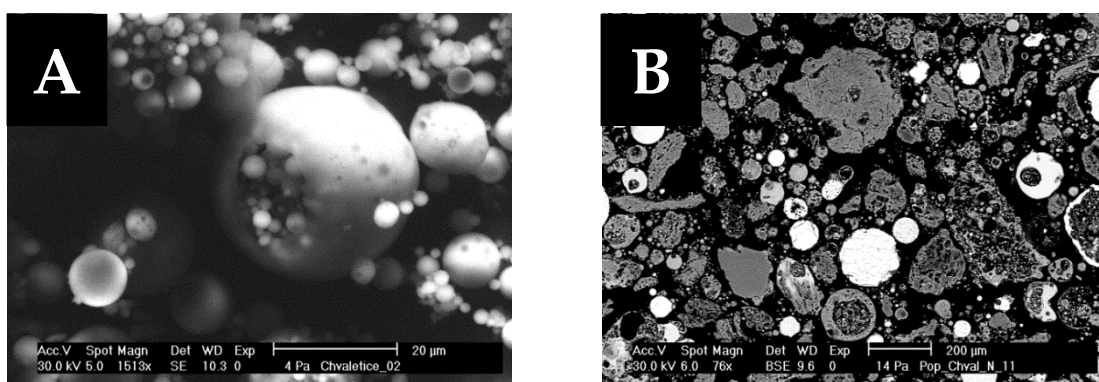
Produkt spalování je složen z chemicky heterogenní směsi. Tato směs obsahuje CaSO₄ ve formě vysokoteplotního anhydritu AII, CaO a částečně slinuté hlinitokřemičité částice vzniklé z nespalitelných částí uhlí, které se spalováním dehydratují resp. dekarbonizují a částečně se slinují. Při spalování nedochází k tvorbě skelné (kapalně) fáze jako u úletových popílků. Ale dochází k přeměně na částečně slinuté produkty, které obsahují Si, Al, Fe a další prvky. Podle složení uhlí

může produkt obsahovat ještě řadu dalších minerálů jako je křemen a hematit. V sulfátovápenatém popílku mohou být přítomny také produkty reakce CaO s nespalitelnými částmi uhlí, které obsahují Si, Al minerály. Pak může dojít k omezené tvorbě Ca křemičitanů, hlinitanů a ferritů.

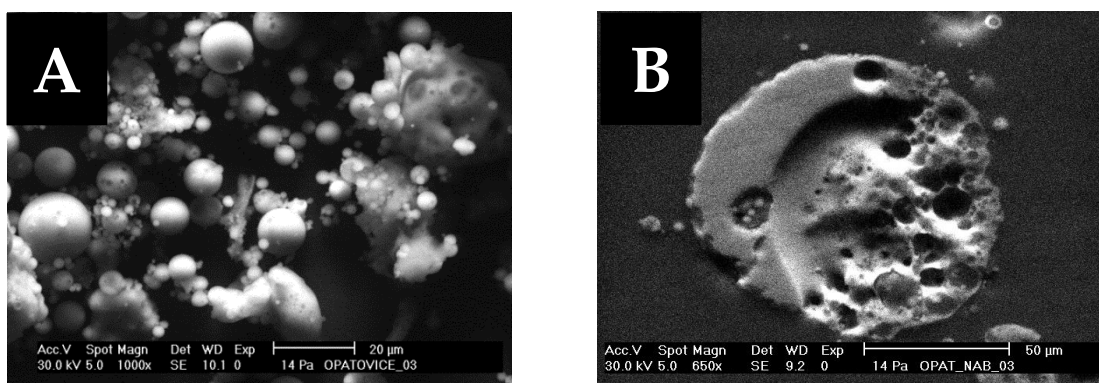
Část sulfátovápenatého fluidního popílku propadá na rošt spalovacího kotle, kde dochází k aglomeraci jeho částic a vytváří se hutnější produkt – ložový popílek.

2.2. Morfologie popílků

Složení a morfologie úletových popílků je dosti pestré [3, 4]. Úletový popílek je sklovitý materiál obsahující převážně Si, Al, Ca, Fe a řadu dalších prvků, které pocházejí z nespalitelných částí uhlí (*Obrázek 2–3*). Dále úletový popílek obsahuje krystalické látky jako je křemen a mullit. V důsledku procesu spalování při vysokých teplotách nad 950 °C vzniká tavenina s vysokým obsahem Si a Al. Na povrchu částic úletového popílku je často část vysoce železité alumosilikátové taveniny. Částice úletového popílku jsou převážně kompaktní s vnitřní uzavřenou pórovitostí.

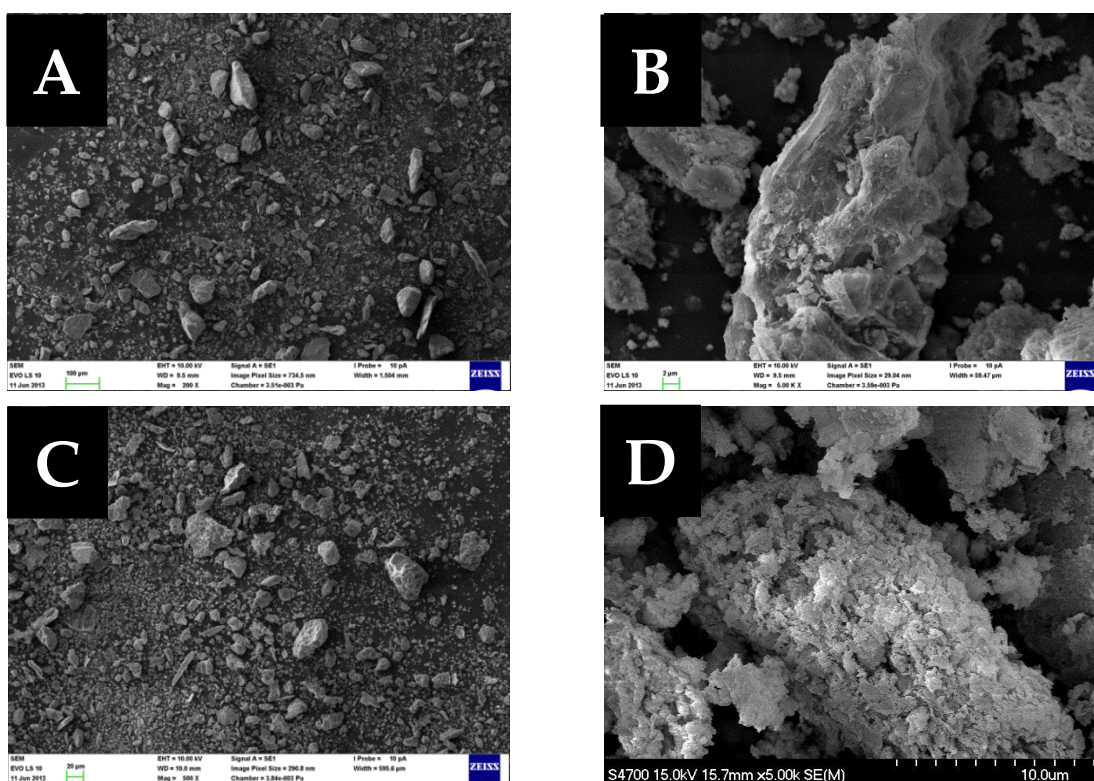


*Obrázek 2.: SEM snímky úletového popílku z elektrárny Chvaletice; **A)** plerosféry a **B)** nábrus v BSE zobrazení (bílé plochy odpovídají vysokému obsahu Fe).*



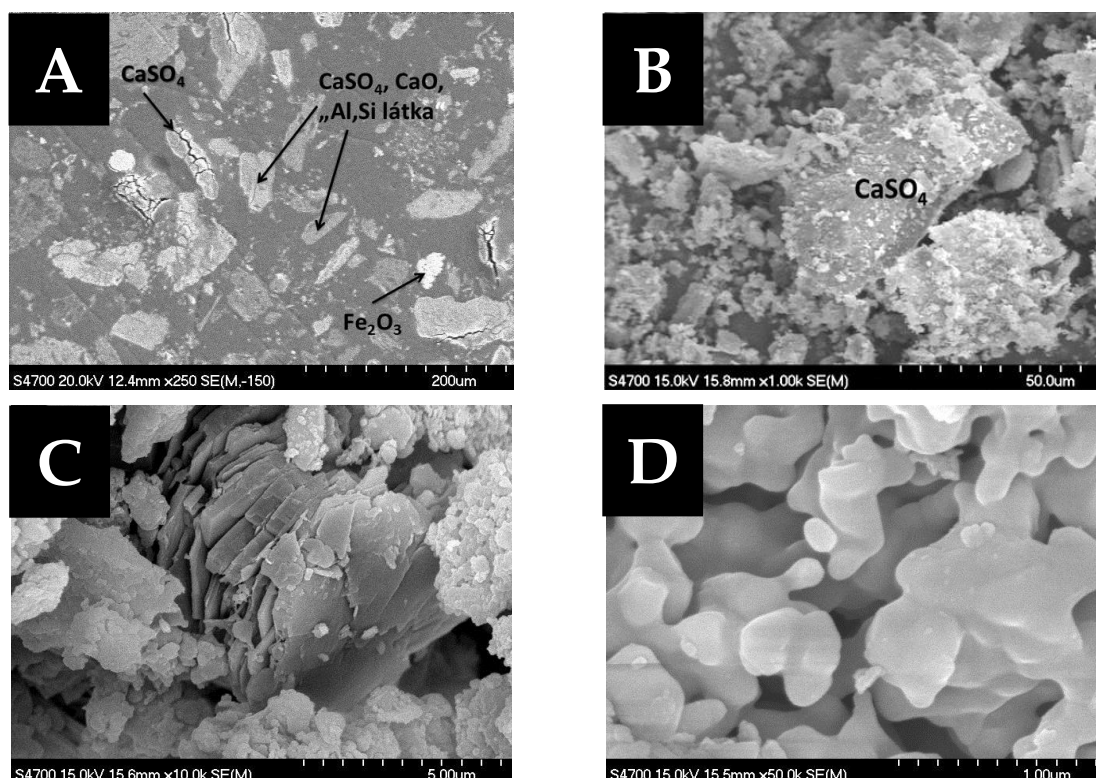
*Obrázek 3.: SEM snímky úletového popílku z elektrárny Opatovice; **A)** plerosféry a **B)** nábrus cenosféry.*

Sulfátovápenaté popílký mají zcela jiný charakter ve srovnání s úletovými popílký. Sulfátovápenaté popílký z české provenience převážně obsahují 35–42 % SiO_2 , 30–35 % Al_2O_3 , 3–7 % Fe_2O_3 , 5–8 % SO_3 a 5–10 % volného CaO . Ložový popílek má vyšší obsah volného CaO a to až 18 %. V důsledku nižších spalovacích teplot (převážně do 850 °C) nedochází ke vzniku taveniny, ale pouze ke slinování. Charakter sulfátovápenatých popílků je vidět na snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obrázek 4–5).



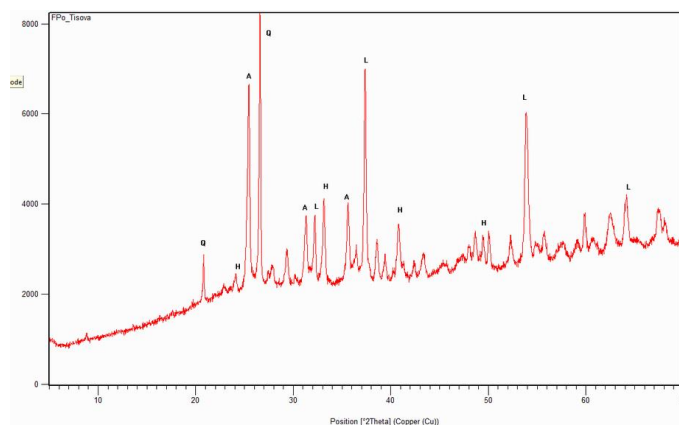
Obrázek 4.: SEM snímky sulfátovápenatých popílků z elektráren; **A–B)** Ledvice a **C–D)** Tisová.

Sulfátovápenaté popílký převážně obsahují CaSO_4 , CaO a Al , Si látky jako zbytky nespalitelných látek z uhlí (Obrázek 5). Kromě toho v závislosti na složení uhlí obsahují další minerály jako je křemen a hematit. CaO má v sulfátovápenatých popílcích podobnou morfologii jako měkce vypálené vápno. V sulfátovápenatých popílcích jsou také zbytky vrstevnatých struktur dehydratovaných a částečně slinutých jílových minerálů. Jejich morfologie a složení odpovídají metastabilnímu produktu při výpalu kaolinitu – metakaolínu.



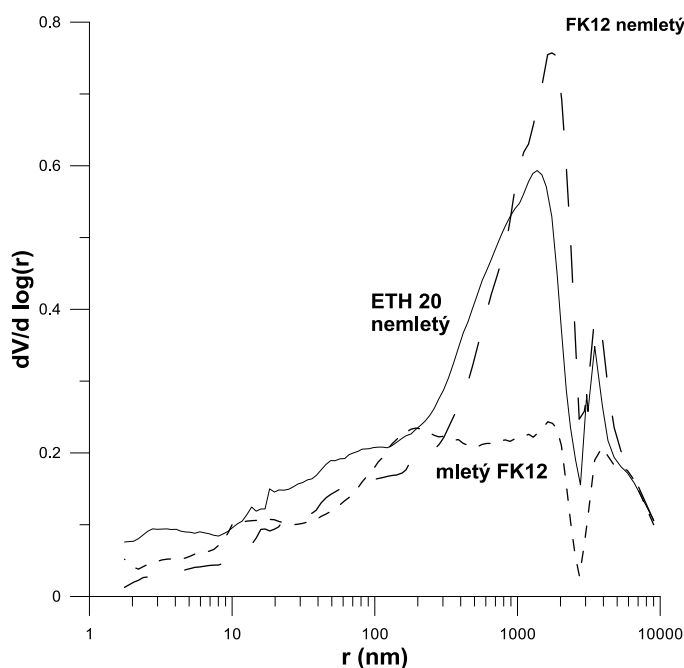
Obrázek 5.: SEM snímky sulfátovápenného popílku z elektrárny Tisová; **A)** nábrus; **B)** CaSO_4 ; **C)** vrstevnatá amorfní struktura Si, Al látky podobná metakaolinu a **D)** CaO .

RTG difraktogram sulfátovápenného popílku (Obrázek 6) ukazuje přítomnost CaSO_4 , CaO , hematitu a křemene. Difraktogram nezachycuje přítomnost Si, Al látek, protože jsou amorfní. CaSO_4 je přítomen ve formě vysokoteplotního anhydritu AII, který se vyskytuje ve dvou formách – nerozpustné (PDF 00-037-1496) a rozpustné (PDF 00-003-0162). Tyto formy AII jsou v sulfátovápenných popílcích obtížně rozlišitelné.



Obrázek 6.: Difraktogram úletového sulfátovápenného popílku z elektrárny Tisová; A ... CaSO_4 anhydrit II, L ... CaO , Q ... SiO_2 , H ... hematit.

Výsledky z vysokotlakové rtuťové porozimetrie dokazují, že částice sulfátovápenných popílků jsou porézní (Obrázek 7). Největší objem zaujímají póry o velikosti v řádu mikrometrů. Přičemž se nedá mluvit přímo o porozitě jednotlivých částic, protože částice tvoří shluky (Obrázek 4–5), a navíc se při rtuťové porozimetrii do měření promítá i vlastní porozita vrstvy sypaných částic. Pórovitost sulfátovápenných popílků je zřejmě spojena s pórovitostí CaO (pseudomorfózy z CaCO₃) a shluků aluminosilikátů. Mletím sulfátovápenných popílků se shluky rozruší, a tím se distribuce velikosti pórů zrovnoměří.



Obrázek 7.: Rozdělení velikostí pórů sulfátovápenných popílků z elektrárny Tisová z vysokotlakové rtuťové porozimetrie; směsný ETH 20 (---), úletový FK 12 (- - -) a mletý úletový FK 12 (- - -).

Pomocí BET analýzy bylo zjištěno, že částice sulfátovápenných popílků mají poměrně vysoký měrný povrch (Tabulka 2).

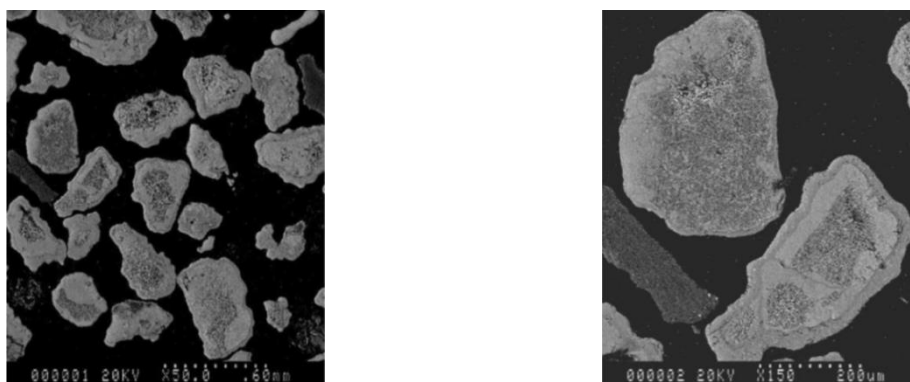
Tabulka 2.: Hodnoty měrného povrchu (BET).

popílek	BET
směsný popílek z elektrárny Tisová ETH 20	12,51 m ² /g
úletový popílek z elektrárny Tisová FK 12	8,09 m ² /g

2.3. Analogie sulfátovápenných popílků

Vedle sulfátovápenných popílků produkovaných v České republice existují ve světě podobné sulfátovápenné produkty. V Kanadě při odsiřování kouřových plynů ze spalování petroleksu vznikají produkty s podobným (nikoliv stejným) složením

jako fluidní popílky v České republice [5]. Kanadské popílky obsahují 11–14 % SiO_2 , 5–6 % Al_2O_3 , 36–43 % CaO , 10–22 % volného CaO a 1–2 % V_2O_5 . Mají široké rozmezí velikostí částic, u kterých převažují hrubé částice o velikosti více než 100 μm , s měrným povrchem BET 1,2–4,7 m^2/g . Kanadský sulfátovápenatý popílek má schopnost tuhnutí a není po zatuhnutí objemově stálý. Také je citlivý vůči vzdušné vlhkosti. Zonální charakter částic je zřejmě daný přítomností V_2O_5 (Obrázek 8).



Obrázek 8.: Nábrusy kanadského fluidního sulfátovápenatého popílku. Vnější plášť částice je tvořen převážně z CaSO_4 , další vrstvy jsou ze směsi CaSO_4 a CaO a jádro je čistý CaO [6].

Další podobné produkty sulfátovápenatým fluidním popílků z odsiřování z České republiky najdeme v Estonsku a v Izraeli při spalování ropných břidlic bez odsiřování [7, 8]. Tyto produkty jsou charakteristické tím, že mají vysoký podíl CaO (30–53 %), 10–25 % volného CaO a 1–10 % CaSO_4 . Tyto produkty mají schopnost tuhnutí a po zatuhnutí nejsou objemově stálé.

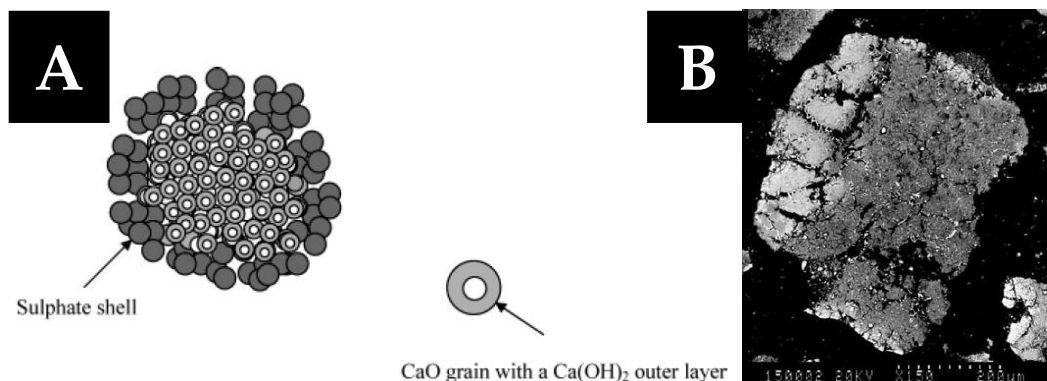
2.4. Hydratace sulfátovápenatých popílků

Při smíšení sulfátovápenatého popílku s vodou dochází k průniku vody do porézní struktury popílku. Vzhledem k jeho pórovitosti je nutné pro dosažení akceptovatelné zpracovatelnosti popílkové kaše použít poměrně vysoký vodní součinitel (0,8–1,2). I tak se vytvoří hmoty s měřitelnou pevností (cca několik MPa).

Při hydrataci nejprve dochází k rychlé reakci vody s CaO :

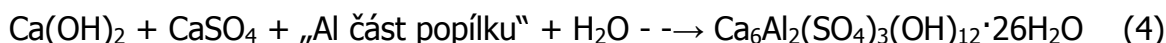


V důsledku většího molárního objemu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ než CaO dochází uvnitř částice k expanzi a trhlinám (Obrázek 9). Vrstva CaSO_4 se trhá a umožňuje další přístup vody. Reakce CaO s vodou je rychlá, neboť CaO v sulfátovápenatých popílcích je svým charakterem měkce pálené vápno.

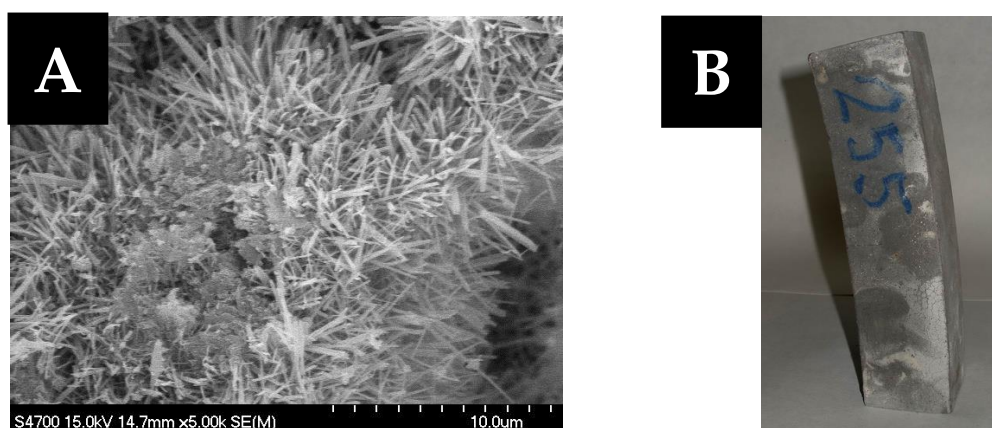
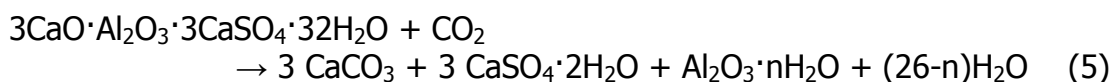


Obrázek 9.: **A)** Představa o počátku hydratace sulfátovápenného popílku [9] a **B)** rozpadávající se částice sulfátovápenného popílku při hydrataci [6].

V další fázi reaguje vzniklý Ca(OH)_2 s CaSO_4 a s částí popílku obsahující hlinitany za vzniku ettringitu (starší označení ettringitu je $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$):

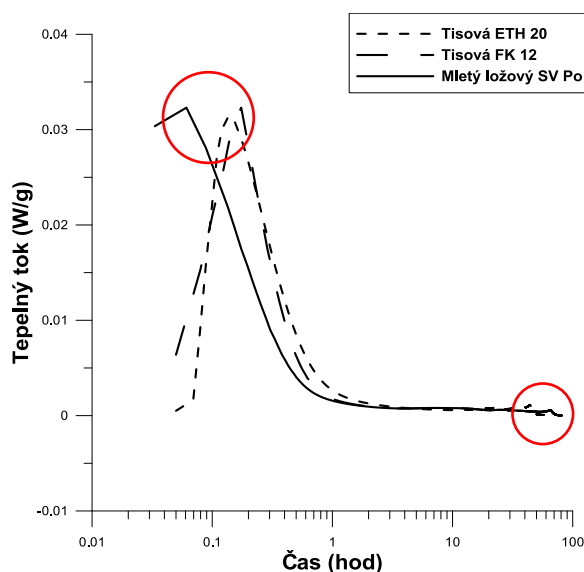


Tato reakce je spojena s expanzí (Obrázek 10), která zřejmě končí v okamžiku, kdy je veškerý vzniklý Ca(OH)_2 spotřebován na ettringit [9]. Ettringit se pozdějších fázích částečně přeměňuje na komplexní Ca, Al karbonátohydráty nebo na složitější sloučeniny jako je woodfordit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12}\cdot26\text{H}_2\text{O}$. Ettringit se také může působením vzdušného CO_2 rozkládat na vápenec, dihydrát síranu vápenatého, Al_2O_3 gel a vodu [10] podle reakce:



Obrázek 10.: Kaše sulfátovápenného popílku Tisová s vodním součinitelem 1,0 uložená ve vodě po dobu 14 dnů; **A)** SEM snímek expanzního ettringitu a **B)** makroskopická expanzní deformace.

Obě počáteční reakce hydratace (3) a (4) jsou exotermní a lze je dokumentovat na křivkách vývoje hydratačního tepla (Obrázek 11). Na kalorimetrických křivkách hydratujících sulfátovápennatých popílků byly nalezeny dvě oblasti vývoje tepla. První vývoj tepla byl v průběhu první hodiny, kdy je tepelné zabarvení pravděpodobně dáno hydratací volného CaO na Ca(OH)_2 a krystalizací ettringitu, případně vznikem C-S-H fáze. Druhý vývoj tepla nastal v rozmezí 24–70 hodin, přičemž tepelné zabarvení vývoje je velmi nízké. Tento vývoj může odpovídat dalšímu vývoji C-S-H fáze nebo krystalizaci CaCO_3 .



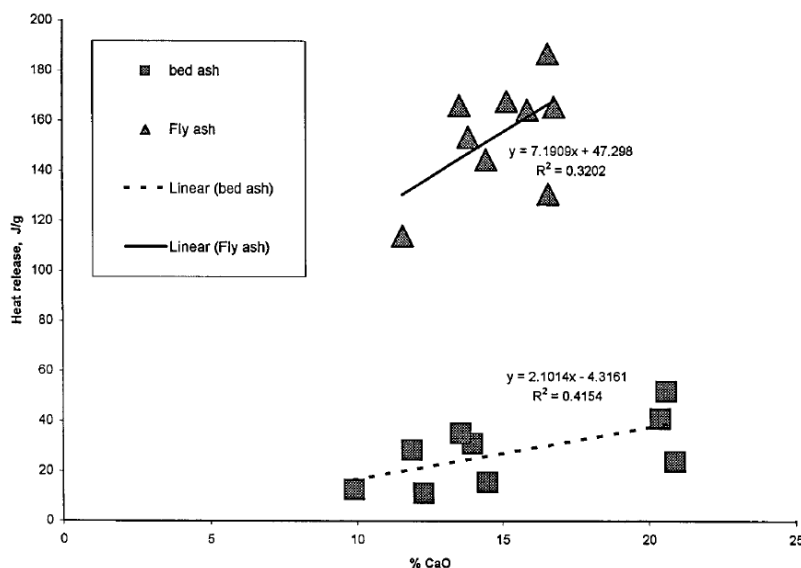
Obrázek 11.: Křivky vývoje tepla při hydrataci kaší ze sulfátovápennatého popílku z elektrárny Tisová ETH 20 (- - -), úletového FK 12 (- - -) a mletého ložového FK 11 (---).

Integrací křivek tepelného toku byly vypočítány celkové reakční tepla v jednotkách J na g popílku (Tabulka 3).

Tabulka 3.: Hodnoty celkových reakčních tepel.

popílek	w	celkové reakční teplo [J/g]
mletý ložový popílek z elektrárny Tisová FK 11	0,30	225
úletový z elektrárny Tisová FK 12	0,80	310
směsný úletový popílek z elektrárny Tisová ETH 20	0,80	150
mletý ložový popílek z elektrárny Tisová FK 12	0,50	370
mletý ložový popílek z elektrárny Kladno	0,53	360

Naměřené hodnoty hydratačních tepel kvalitativně souhlasí s hodnotami naměřenými u kanadských fluidních popílků (Obrázek 12), kde byla nalezena jasná souvislost mezi obsahem volného CaO a vývojem hydratačního tepla [11].



Obrázek 12.: Vývoj hydratačního tepla kanadských popílků v závislosti na obsahu volného CaO [11].

3. Závěr

V literatuře nalézáme méně informací o sulfátovápenatých popílcích ve srovnání s množstvím informací o úletových popílcích. Pro potenciální možnost využití fluidních sulfátovápenatých popílků je třeba více systematických informací o složení a reaktivitě jednotlivých složek. Možnosti využití sulfátovápenatých fluidních popílků jsou v současné době omezené. Hlavním problémem pro jejich využití je možnost vzniku expanzního produktu – ettringitu, který způsobuje objemovou nestálost hmot. Dalším problémem je také jejich kolísavé složení. V podstatě lze dnes sulfátovápenaté popílků užít tam, kde vliv expanze při tuhnutí je zanedbatelný např. při stabilizaci zemin. Perspektivou je zvládnutí hydratačních reakcí, kde by byl vliv ettringitu omezen nebo modifikován.

Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu FR-TI4/582 v programu TIP MPO a společnosti ČEZ Energetické produkty s.r.o.

Literatura

- [1] IRIBARNE, J.; IRIBARNE, A.; BLONDIN, J. et ANTHONY, E. J.: Hydration of combustion ashes – a chemical and physical study. *Fuel*, **2001**, *80* (6), p. 773–784.
- [2] ANTHONY, E. J. et GRANATSTEIN, D. L.: Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2001**, *27* (2), p. 215–236.
- [3] ROY, D. M.; LUKE, K. et DIAMOND, S.: Characterization of fly ash and its reaction in concrete, *MRS Proceedings*, **1984**, *43*, p. 3–20.
- [4] LUTZE, D., VOM BERG, W., Eds. Handbook on fly ash in concrete: Principles of production and use, 2nd ed.; Verlag Bau+Technik: Duesseldorf, 2010.
- [5] WU, Y.; WANG, CH.; TAN, Y.; JIA, L. et ANTHONY, E. J.: Characterization of ashes from a 100 kWth pilot-scale circulating fluidized bed with oxy-fuel combustion. *Applied Energy*, **2011**, *88* (9), p. 2940–2948.
- [6] WU, Y.; ANTHONY, E. J. et JIA, L.: Steam hydration of CFBC ash and the effect of hydration conditions on reactivation. *Fuel*, **2004**, *83* (10), p. 1357–1370.
- [7] LIIRA, M.; KIRSIMÄE, K.; KUUSIK, R. et MÖTLEP, R.: Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel*, **2009**, *88* (4), p. 712–718.
- [8] YOFFE, O.; NATHAN, Y.; WOLFARTH, A.; COHEN, S. et SHOVAL, S.: The chemistry and mineralogy of the Negev oil shale ashes. *Fuel*, **2002**, *81* (9), p. 1101–1117.
- [9] WANG, J.; WU, Y. et ANTHONY, E. J.: The Hydration Behavior of Partially Sulfated Fluidized Bed Combustor Sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, *44* (22), p. 8199–8204.
- [10] NISHIKAWA, T.; SUZUKI, K. et ITO, S.: Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, *Cement and Concrete Research*, **1992**, *19*, p. 6–14.
- [11] ANTHONY, E. J.; JIA, L.; CARIS, M.; PRETO, F. et BURWELL, S.: An examination of the exothermic nature of fluidized bed combustion (FBC) residues. *Waste Management*, **1999**, *19* (4), p. 293–305.

Kontakt

Doc. RNDr. František ŠKVÁRA, DrSc. tel: 00420 220 443 808, e-mail: Frantisek.Skvara@vscht.cz, Ústav skla a keramiky, FCHT VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice.

ÚLETOVÉ POPÍLKY V MASIVNÍCH BETONOVÝCH KONSTRUKCÍCH – VÝVOJ TEPLOT A MODELOVÁNÍ

FLY ASH IN MASSIVE CONCRETE STRUCTURES – TEMPERATURE EVOLUTION AND MODELING

Vít Šmilauer¹, Wilson R. L. da Silva¹, Zdeněk Bittnar¹,
Ondřej Zobal¹, Roman Snop²

¹ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra mechaniky
²ČEZ Energetické produkty

Anotace:

Úletový popílek v betonu efektivně snižuje množství hydratačního tepla, které je kritické v masivních betonových konstrukcích. Článek ukazuje použití betonů s popílkem třídy C8/10 - C25/30 na vybraných konstrukcích od roku 1960. Maximální teploty jsou ověřeny pomocí simulací a nově vytvořeného nomogramu.

Annotation:

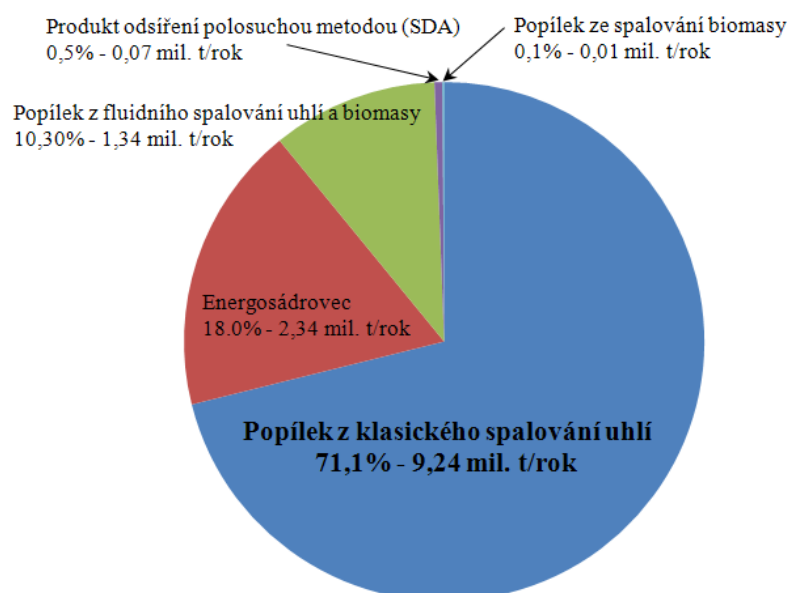
Fly ash in concrete efficiently mitigates hydration heat which is critical in massive concrete structures. This article shows applications on selected structures since 1960 built from concrete C8/10 - C20/25 with fly ash content. Maximum temperatures are validated with simulations and with a newly created nomogram.

Klíčová slova: úletový popílek, hydratační teplo, masivní konstrukce, simulace, nomogram.

Keywords: fly ash, hydration heat, massive structures, simulation, nomogram.

1. Úvod

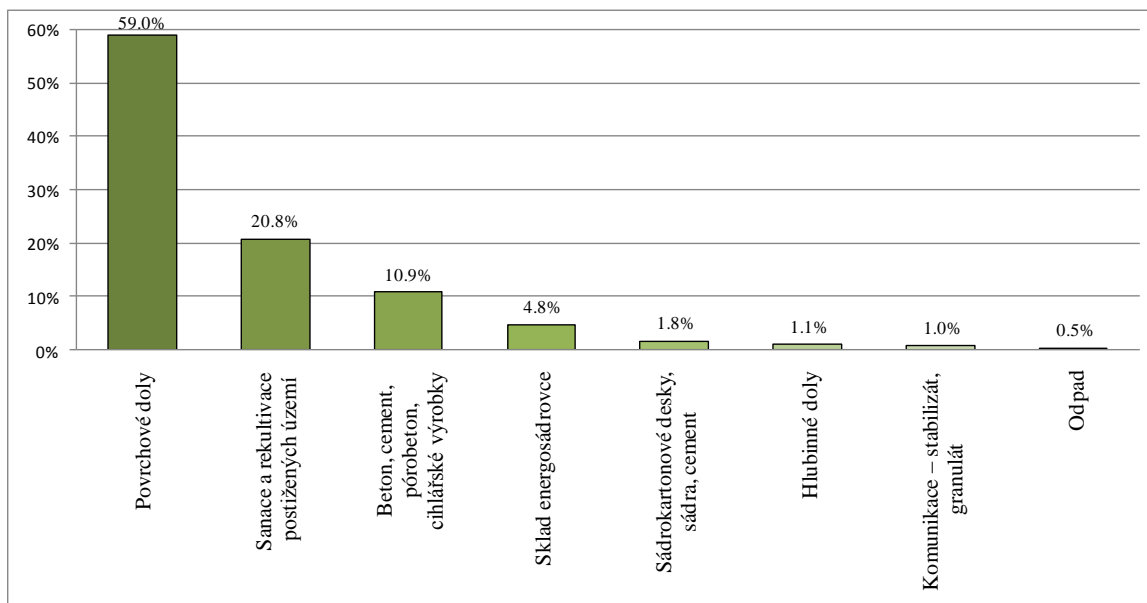
Využitím vedlejších energetických produktů se zabývá řada odborných specializovaných pracovišť již desítky let [1,2]. Asociace pro využití energetických produktů (ASVEP) a Teplárenské sdružení ČR (TS ČR) eviduje přibližně 97% celkové roční produkce všech vedlejších energetických produktů na území České republiky, která činí 13,0 mil. tun za rok, viz obrázek 1. Přesná čísla stále nejsou k dispozici, zejména z důvodu nejasné legislativy vztahující se na tyto produkty. Část je evidována v režimu odpadů, část v režimu stavebních výrobků, případně chemických látek. Z betonářského pohledu je nejdůležitější vysokoteplotní úletový popílek, kterého se vyprodukuje 6,2 mil. t/rok, z toho 6,0 mil. t/rok z hnědého a 0,2 mil. t/rok z černého uhlí.



Obrázek 1: Produkce vedlejších energetických produktů v ČR, 2012.

Stavebnictví představuje ideální sektor pro hromadné využití těchto druhotných surovin, viz obrázek 2. Velké ekonomické výhody přináší využití popílků přímo na stavbách, při budování silnic, dálnic, letišť, železnic, přehrad a při řadě dalších zemních prací. Za perspektivní oblasti aplikace elektrárenských popílků se dnes považuje zejména výroba pórobetonu, náhrada cementu v betonových směsích a stabilizace zemin.

Obrázek 2 ukazuje statistiku využití energetických produktů v ČR dle ASVEP a TS ČR. 59% energetických produktů se používá zpět na zásyp povrchových dolů. Pro výrobu cementu, betonu, pórobetonu a cihlářských výrobků se používá přibližně 11% produkce. Zde je stále skryt velký potenciál pro širší využití popílků při výrobě betonu a optimalizaci jeho výsledných vlastností.



Obrázek 2: Využití vedlejších energetických produktů v ČR, 2012.

Nejvýznamnějším faktorem značně limitujícím využití energetických produktů v České republice je často si odporující legislativa, například nejednoznačnost termínů odpad versus výrobek, různé metody hodnocení vlivu na lidské zdraví a životní prostředí vyplývající buď z legislativy vztahující se na odpady, nebo z legislativy vztahující se na výrobky, případně chemické látky. Cílem a strategií v oblasti energetických produktů zůstává náhrada za primární přírodní nerostné suroviny (kámen, vápenec, slínek), ochrana životního prostředí (snižování emisí skleníkových plynů) a využití ekonomických přínosů (zlevnění nákladů ve stavebním průmyslu).

Popílek používaný do betonu musí splňovat parametry, které vyžaduje norma EN 450 a EN 12620. Jedná se zejména o množství nespáleného uhlíku, volného CaO, obsahu alkálií, jemnosti a radioaktivity. Popílek také může nahrazovat část cementu dle EN 197-1, kde se u běžných směsných popílkových cementů CEM II dosahuje náhrady slínku 25%.

Použití popílku v betonu a variabilita jeho vlastností s sebou nese celou řadu technologických změn oproti standardnímu betonu: rozdílná zpracovatelnost, možné odlučování záměsové vody, pomalejší nárůst pevnosti, nižší hydratační teplo, či změnu barevnosti povrchu. Z těchto důvodů má popílek pro řadu technologií spíše negativní přínos. Zde je třeba poznamenat, že modernizace technologií spalování a odlučování popílku situaci významně zlepšila a na trh se dostává přesněji definovaný produkt. Přesto nachází úletový popílek uplatnění zejména pro méně náročné betony, které jsou vyráběny ve velkých objemech. Do této kategorie patří zejména masivní betonové konstrukce, jako jsou základové desky, velkopřůměrové piloty, opěrné stěny, či přehradní tělesa.

Popílek vykazuje velmi pomalou pucolánovou reakci s hydroxidem vápenatým. U standardního úletového popílku s nízkým obsahem CaO zreaguje po 28 dnech okolo 12% a v 90 dnech 30% při 25% substituci slínku a vodním součiniteli 0,50

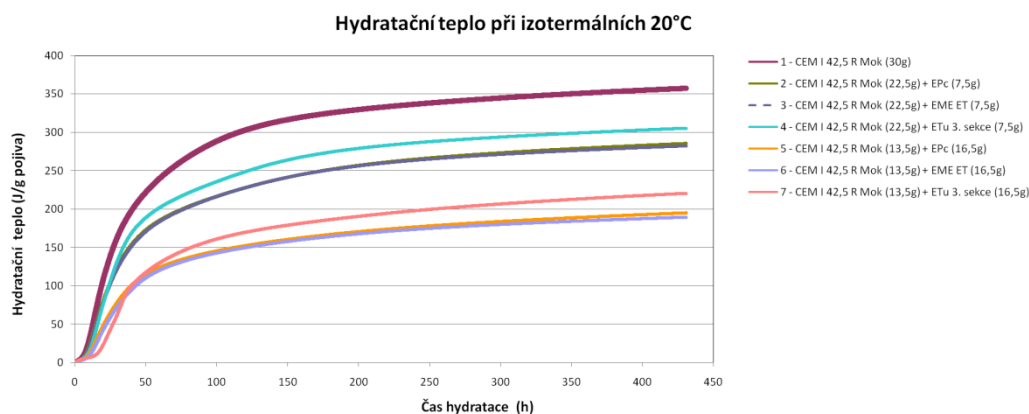
[3]. Přitom dochází k úbytku hydroxidu vápenatého a vzniku pucolánového C-S-H gelu za současného snižování kapilární porozity. Tím se vysvětluje dlouhodobý nárůst pevnosti popílkového betonu, jeho zvýšená odolnost v chemicky agresivním prostředí i malá permeabilita.

2. Předpověď teplot v masivních betonových konstrukcích

Náhrada slínku úletovým popínkem efektivně snižuje hydratační teplo pojiva [4]. Výpočet teplot na betonové konstrukci je víceúrovňová úloha, neboť hydratační teplo vzniká na úrovni cementové pasty a transport tepla se odehrává na úrovni konstrukce. Následující kapitoly ukazují formulaci, kalibraci a ověření víceúrovňového modelu na vybraných pojivech a konstrukcích.

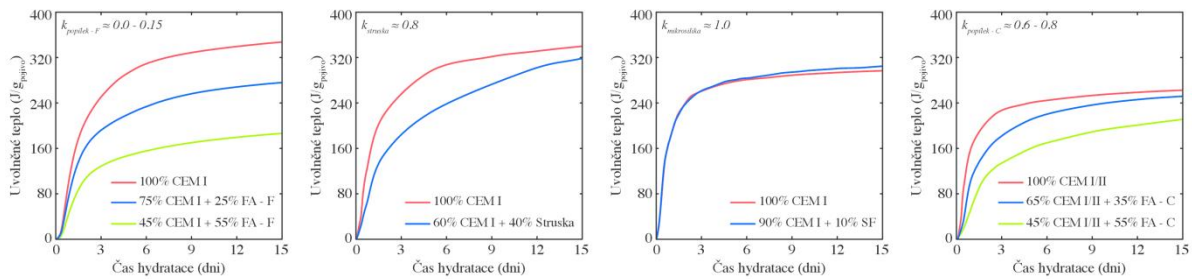
2.1. Isotermální kalorimetrie

Uvolněné teplo se měřilo isotermálně na pojivech, kde náhražka cementu popínkem byla 0, 25 a 55 % hmotnosti. Použil se úletový popílek do betonu z elektrárny Počeradý (EPc), Mělník (EME) a Tušimice (ETu). Pojivový součinitel všech past byl konstatní 0,5. Tento součinitel byl zvolen jako kompromis mezi zpracovatelností jednotlivých záměsí. Použitý cement byl Mokrý CEM I 42,5R ve všech záměsích. Míchání směsí bylo prováděno nejprve ručně po dobu 60 s a poté byl každý vzorek vibrován v třepačce IKA Vortex po dobu 20 s [4].



Obrázek 3: Vývoj hydratačního tepla při izotermální teplotě 20°C.

Pro určení tepelných toků a integraci uvolněného reakčního tepla byl použit isotermální kalorimetr TamAIR. Obrázek 3 zachycuje celkové uvolněné teplo a výsledky jsou normalizovány na gram pojiva, tj. součet slínku, sádrovce a popílků. Všechny popílků mírně zvyšují reakční kinetiku do cca 100 hodin tvrdnutí a potvrzují známý „filler effect“ zvětšené reakční plochy pro heterogenní nukleaci. Nejvíce je tento efekt patrný u jemného popílků ETu sekce 3.



Obrázek 4: Hydratační teplo směrných cementů při izotermální kalorimetrii 20°C [5,6,7].

Směrné cementy lze změřit přímo pomocí izotermální kalorimetrie, nebo lze použít aproximaci pomocí k -hodnoty (cementing efficiency factor k), kterou původně zavedl Smith v roce 1967 pro nárůst pevnosti betonu a nyní je převzata do dalších norem. k -hodnotu zde použijeme pro příspěvek uvolňovaného tepla, kde inertní materiál má hodnotu $k=0$, zatímco Portlandský cement $k=1$. Mezilehlé hodnoty odpovídají reaktivitě příměsí. Efektivní hodnota příměsí S , která se používá dále v nomogramu a výpočtu, se vypočte z rovnice

$$S = \frac{1}{m_{\text{pojivo}}} \sum_{i=1}^n m_{\text{příměs},i} (1 - k_{\text{příměs},i}) \quad (1)$$

kde m_{pojivo} je hmotnost pojiva v betonu (slínky a příměsí), $m_{\text{příměs}}$ je hmotnost příměsí s odpovídající k -hodnotou. Následující k -hodnoty vychází převážně z obrázku 4, kdy se určil průměr poměrů hydratačních tepel ve 3, 7, 14 dnech:

- $k=0,0-0,15$ pro velmi malou reaktivitu: mikromletý vápenec, křemenná moučka, nemletý úletový popílek třídy F
- $k=0,5$ pro malou reaktivitu: jemně mletý úletový popílek třídy F
- $k=0,8$ pro střední reaktivitu: struska a úletový popílek třídy C
- $k=1,0$ pro vysokou reaktivitu: mikrosilika

k -hodnota není během hydratace konstantní, popílek či struska mají opožděnou reaktivitu oproti slínku, navíc vykazuje variabilitu dle reaktivnosti příměsí. Průměrná hodnota ze 3, 7, 14 dnů je vybrána jako kompromis mezi měřenými daty hydratačních tepel a časem maximální teploty na betonové konstrukci.

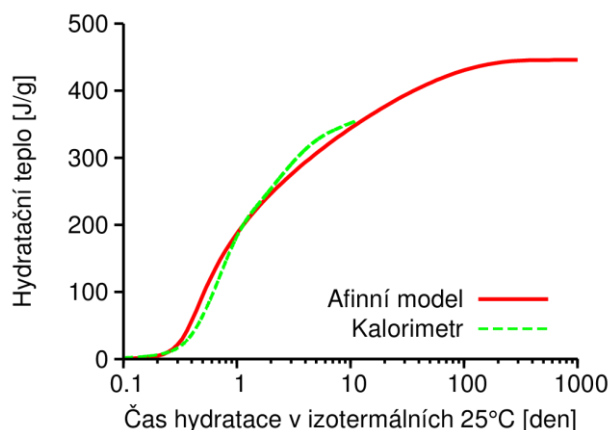
2.2. Affinní model hydratace

Pro modelování množství uvolňovaného tepla se osvědčil čtyřparametrický affinní model [4], který je založen na empirické funkci. Uvolněné teplo $Q_h(t)$ se získá z rovnic

$$\frac{1}{Q_{h,pot}} \frac{\partial Q_h}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \tilde{A}_{25} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2)$$

$$\tilde{A}_{25} = B_1 \left(\frac{B_2}{\alpha_\infty} + \alpha \right) (\alpha_\infty - \alpha) \exp \left(-\bar{\eta} \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \right) \quad (3)$$

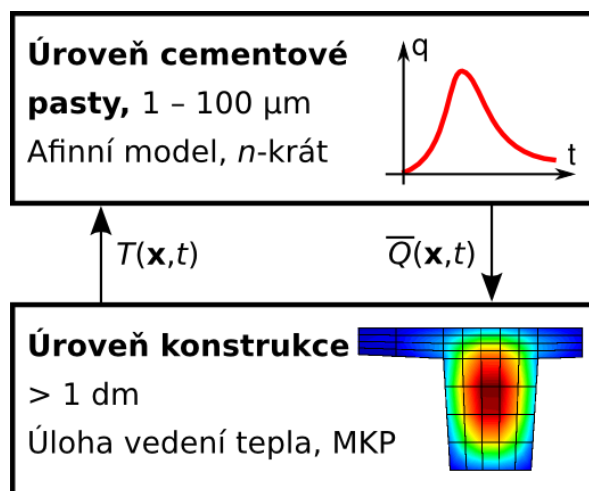
kde $Q_{h,pot}$ je potenciální hydratační teplo, obvykle udávané jako J na gram pojiva. Afinita A_{25} definuje přírůstek stupně hydratace v závislosti na aktuálním stupni hydratace. Pro převod z referenční teploty 25°C na obecnou izotermální teplotu T se použije Arrheniova rovnice [4]. Na obrázku 5 je shoda afinního modelu hydratace s výsledky isotermální kalorimetrie pro cement Mokrý CEM I 42,5 R.



Obrázek 5: Aproximace afinním modelem, Mokrý CEM I 42,5 R.

2.3. Propojení úrovně materiálu s úrovní konstrukce

Propojení materiálové úrovně afinního modelu (cementové pasty) s úrovní konstrukce se děje pomocí přenosu teploty a tepla, viz obrázek 6. Tento víceúrovňový přístup byl detailněji opublikován, rozveden a validován [4]. Pro každý integrační bod na konečném prvku existuje samostatný sdružený afinní model.



Obrázek 6: Sdružení úrovně cementové pasty s úrovní konstrukce.

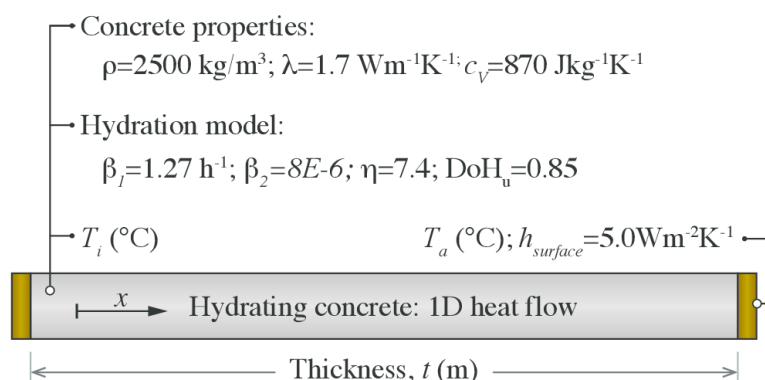
Na úrovni konstrukce se řeší rovnice vedení tepla ve tvaru [4]

$$-\nabla^T \mathbf{q}(\mathbf{x}) + \bar{Q}(\mathbf{x}, t) = \rho(\mathbf{x})c_V(\mathbf{x}) \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \quad (4)$$

kde $\mathbf{q}(\mathbf{x})$ [W/m²] představuje tepelný tok, $\bar{Q}(\mathbf{x}, t)$ [W/m³] představuje známý zdroj hydratačního tepla, $\rho(\mathbf{x})$ [kg/m³] je hustota materiálu, $c_V(\mathbf{x})$ [J/kg/K] je měrná tepelná kapacita a $T(\mathbf{x}, t)$ [K] je pole teplot. K této rovnici kromě počátečních podmínek lze dále definovat různé další okrajové podmínky, například přestup tepla [4].

2.4. Vývoj teplot při betonáži pro jednorozměrnou úlohu

Víceúrovňová úloha byla zjednodušena pro 1D vedení tepla, které často dominuje v betonových konstrukcích, viz obrázek 7. Dále byly uvažovány standardní parametry: objemová hmotnost betonu 2500 kgm⁻³, tepelná vodivost 1,7 Wm⁻¹K⁻¹, měrná tepelná kapacita betonu 870 Jkg⁻¹K⁻¹, součinitel přestupu tepla 5 Wm⁻²K⁻¹ (odpovídá například dřevěnému bednění tloušťky 20 mm).



Obrázek 7: Jednorozměrná víceúrovňová úloha vedení tepla.

Úloha se parametrizovala pomocí pěti parametrů, které mají následující význam a kde se uvažovaly následující rozsahy hodnot:

- m_{pojivo} – hmotnost pojiva (slínek + příměsí) (0-500 kg/m³)
- S – efektivní hodnota příměsí (0-75%) pro uvažování směsných cementů
- t – tloušťka prvku, na obou stranách se uvažuje disipace tepla do okolí, tloušťka betonového prvku (0,5-4,0 m)
- T_i – počáteční teplota betonu (5-30°C)
- T_a – konstantní teplota okolního vzduchu (0-40°C)

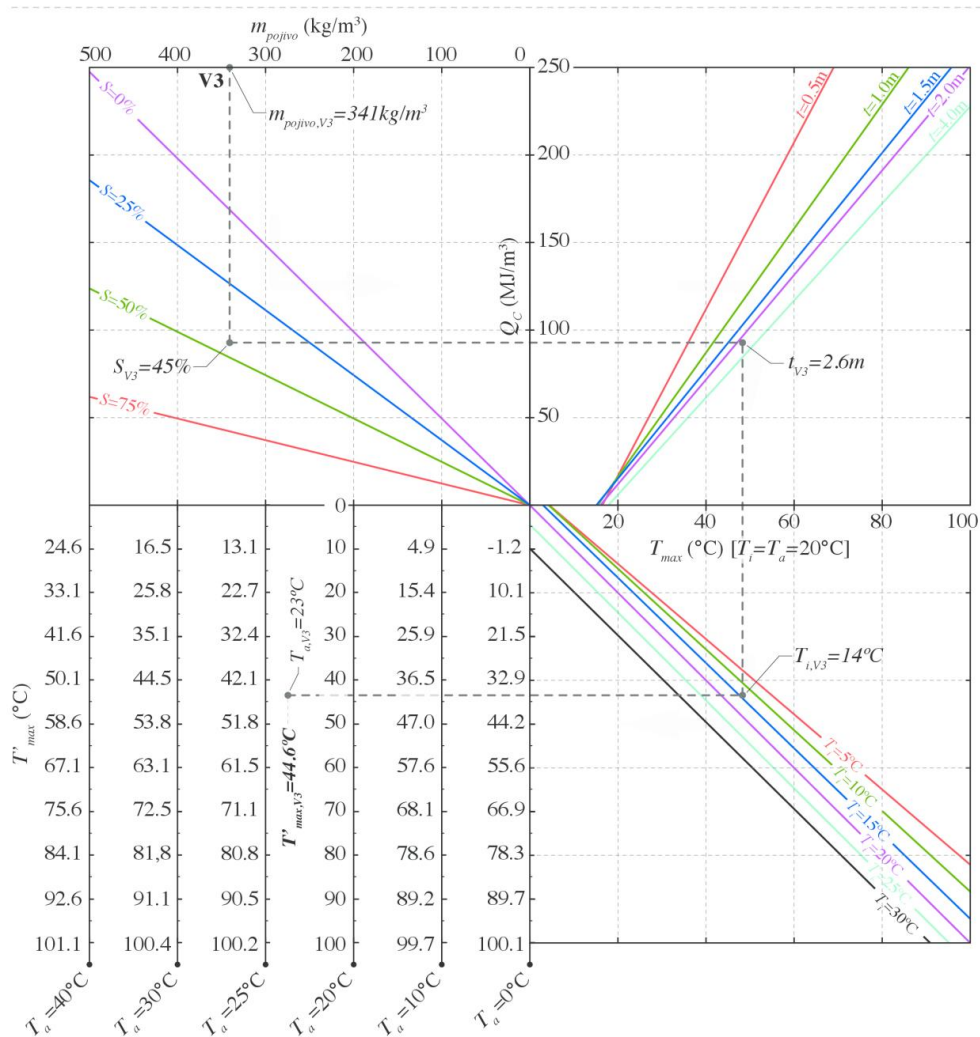
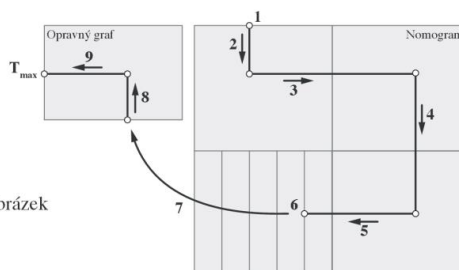
Kombinace vstupních parametrů vedla celkem na 960 simulací, kdy výsledkem bylo pole teplot v čase a maximální teplota. Všechny simulace byly dále aproximovány pomocí lineárních funkcí a výsledky shrnuty do přehledného nomogramu.

2.5. Nomogram pro určení maximální teploty

Nomogram na obrázku 8 aproximuje výsledky 1D simulací pro maximální teplotu.

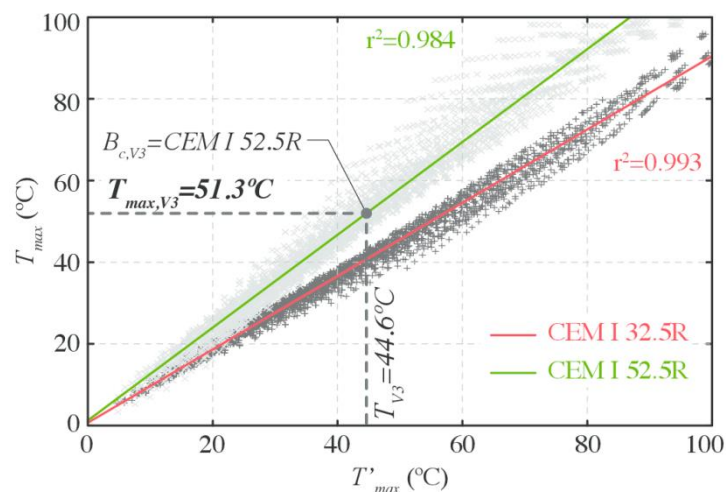
Použití nomogramu:

1. Určete celkové množství pojiva, m_{pojivo} (kg/m^3)
2. Určete efektivní hodnotu příměsí, $S(\%)$
3. Určete tloušťku prvku, $l(\text{m})$
4. Určete počáteční teplotu betonu, $T_i(^{\circ}\text{C})$
5. Určete konstantní teplotu vzduchu, $T_a(^{\circ}\text{C})$
6. Odečtěte maximální teplotu, $T'_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$
7. Pro jiný základ pojiva než CEM I 42.5R, použijte další obrázek
8. Vložte $T'_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$ z kroku 6 a určete základ pojiva, B_c
9. Odečtěte opravenou hodnotu, $T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$



Obrázek 8: Nomogram pro určení maximální teploty betonu během tvrdnutí.

Statistická analýza hodnot mezi 1D simulací a nomogramem vede ke směrodatné odchylce 6,8°C pro hladinu spolehlivosti 90% [8]. To znamená, že nomogram poměrně dobře ilustruje chování 1D modelu vedení tepla. Nomogram také zahrnuje vliv úletového popílku v parametru S . Pro jiný základ pojiva než CEM I 42,5R je třeba výsledky korigovat dle Obrázku 9. Příčinou je odlišná kinetika hydratace slínku a změna času pro dosažení maximální teploty.



Obrázek 9: Korekce pro jiný základ pojiva než CEM I 42,5R.

Jednoduchou předpověď výsledné teploty na základě uvedeného nomogramu je možné stáhnout zdarma jako mobilní aplikaci v Apple's App Store pod názvem "Mass Concrete App – Temperature Module", viz <https://appsto.re/dk/tEMB1.i>.

2.6. Validace na vybraných konstrukcích

Pro validaci a ověření nomogramu bylo vybráno šest masivních betonových konstrukcí z celého světa, viz obrázek 10. Validované konstrukce zahrnují a) V1-přehradu Orlick, b) V2-půlku základové desky 36x17x0,65 m chrámu na ostrově Kauai, Hawaii (foto Himalayan Academy), V3-základový blok 1050 m³ v Balneario Camboriú, SC, Brazílie (foto Formula F10 Empreendimentos), V4,5-dva bloky 1 m³ a V6-spodní desku mostovky Nového spojení v Praze (foto D. Prause).

Nomogram na obrázku 8 ukazuje zadání vstupních hodnot pro validaci V3. Rozdíly maximálních teplot při validaci v tabulce 1 mají různý původ: od přepočtu modelu na nomogram, nepřesnými okrajovými podmínkami (izolace povrchu betonu, tepelné charakteristiky betonu, kontinuální betonáž, teplota vzduchu, oslunění), či nepřesnou počáteční teplotou betonu. Validace přesto ukazují poměrně malé odchylky a potvrzují správnost nomogramu na různých konstrukcích s různými pojivy.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno



Obrázek 10: Validované konstrukce pro maximální teploty.

Tabulka 1. Vstupní data pro validaci nomogramu.

Konstrukce	Základ pojiva B_c (-)	Příměs ¹⁾	m_{pojiva} (kg/m ³)	S (%)	t (m)	T_i (°C)	T_a (°C)	Změřeno	Předpověď	Chyba
								$T_{max,m}$ (°C)	$T_{max,n}$ (°C)	ΔT (°C)
V1: Přehrada Orlík	CEM I 32.5R	28% popílek F + 22% struska	180	32.4	2.00	18.0	25.0	40.0	34.1	-5.9
V2: Základová deska chrámu na Hawaii	CEM I 42.5R	58% popílek F	250	58.0	0.65	20.0	25.0	30.5	33.0	+2.5
V3: Základový blok 1050m ³	CEM I 52.5R	45% popílek F	341	45.0	2.60	14.0	23.0	51.0	51.3	+0.3
V4: Blok A 1,0 m ³	CEM I 52.5R	45% popílek F	420	45.0	1.00	23.0	23.0	55.5	58.9	+3.4
V5: Blok B 1,0 m ³	CEM I 42.5R	-	310	0.0	1.00	18.0	15.0	50.2	55.6	+5.4
V6: Deska mostovky	CEM I 42.5R	5% mikromletý vápenec	400	5.0	0.70	15.0 ²⁾	25.0 ²⁾	56.2	57.2	+1.0

¹⁾ Hmotnostní podíl v pojivu

²⁾ Odhadnuté hodnoty

3. Závěr

Příspěvek popisuje sestavení víceúrovňového modelu a nomogramu. Nomogram umožňuje poměrně snadno předpovídat maximální teploty během tvrdnutí betonu pro Portlandské cementy i směsná pojiva s příměsí popílku, strusky a dalších minerálních látek. Pro přesnější popis teplotního pole je třeba použít přímé řešení rovnice vedení tepla, pro inženýrské aplikace však použití nomogramu ve velké míře dostačuje.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován za podpory programu Centra kompetence Technologické agentury České republiky (TAČR) v rámci projektu Centrum pro efektivní a udržitelnou dopravní infrastrukturu (CESTI), číslo projektu TE01020168. Ing. Zobal byl podpořen grantem Studentské grantové soutěže ČVUT SGS14/122/OHK1/2T/11.

Literatura

- [1] AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION: Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report 2012.
- [2] FEUERBORN, H.-J.; MÜLLER, E.: Use of Calcareous Fly Ash in Germany. Proceedings of the International Conference "Eurocoalash 2012". 2012.
- [3] LAM, L.; WONG, Y. L.; POON, C. S.: Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems, Cement and Concrete Research 30. 2000. p. 747-756.
- [4] ŠMILAUER, V.; ZOBAL, O.; BITTNAR, Z.; HELA, R.; SNOP, R.; DONÁT, P.: Využití úletových popílků pro betonáž masivních konstrukcí. BETON-technologie, konstrukce, sanace 14. 2014. p. 60-65. ISSN 1213-3116.
- [5] KOCABA, V.: Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, CH. 2009
- [6] VARGA, I.; CASTRO, J.; BENTZ, D.; WEISS, J.: Application of internal curing for mixtures containing high volumes of fly ash, Cement and Concrete Composites 34. 2012. p. 1001-1008
- [7] PANE, I.; HANSEN, W.: Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cement and Concrete Research 35. 2005. p. 1155-1164.
- [8] DA SILVA, W. R. L.; ŠMILAUER, V.: Nomogram for maximum temperature of mass concrete structures, Concrete International. v tisku. 2015

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

Kontakt

Doc. Ing. Vít ŠMILAUER, Ph.D., tel: +420 224 354 483, e-mail: vit.smilauer@fsv.cvut.cz, Katedra mechaniky, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ VLASTNOSTI POPÍLKŮ ZE SPALOVÁNÍ UHLÍ

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FLY ASH FROM COAL BURNING

Rostislav Šulc¹, Petr Formáček¹, František Škvára²,
Adéla Peterová², Roman Snop³, Pavel Svoboda¹

¹ČVUT v Praze, Fakulta stavební,

K122 - Katedra technologie staveb,

²Vysoká škola chemicko-technologická, ústav skla a keramiky,

³ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

Anotace:

Tento článek se zabývá možnostmi současného využití vysokoteplotních úletových i fluidních popílků ve stavebním průmyslu, jejich klasifikací do českých i mezinárodních systémů. Jsou zde prezentovány a zhodnoceny výsledky z laboratorních zkoušek fyzikálních a chemických vlastností vysokoteplotních úletových i fluidních typů popílků.

Annotation:

This article discusses the possibility of current use of fly ash and Sulfocalcic fly ash in the construction industry, their classification into Czech and international systems. There are presented and evaluated results from laboratory tests of physical and chemical properties of fly ash and Sulfocalcic fly ash.

Klíčová slova: úletový popílek, vedlejší energetické produkty, fyzikálně mechanické vlastnosti, chemické vlastnosti

Keywords: fly ash, secondary energy products, physical and mechanical properties, chemical properties

1. Úvod

Vysokoteplotní úletový popílek z dosavadních provozů byl prozkoumán a normativně zhodnocen [1,2,3] pro použití ve stavebním průmyslu v ČR. Využití tohoto popílku pomáhá ulehčit životnímu prostředí zužitkováním tohoto vedlejšího energetického produktu místo primárních surovin a také pomáhá snížit objemy skládkovaného materiálu.

Fluidní popílek je materiál kvalitativně odlišný a praktické zkušenosti s použitím vysokoteplotních úletových popílku zde není možné použít.

Tento článek má poskytnout podklady pro další práce, které by se zabývaly nalezením možností, jak více využívat popílky z různých druhů spalování ve stavební výrobě bez negativních vlivů na stavební konstrukce.

2. Klasifikace popílků a způsoby využití

2.1. Rozdělení popílků podle způsobu vzniku

Tvorba a charakter popelovin ovlivňuje celková kinetika procesu spalování. Ta závisí na spoustě podmínek v spalovacím prostoru, ať fyzikálních či chemických, což je například velikost částic paliva, vlastnosti povrchu uhelných částic, typ přívodu spalovacího vzduchu, atd. [4]. Spalování tuhého fosilního paliva můžeme dělit na dva způsoby. Spalování ve vrstvě, kde se oxidující látka filtruje spalovanou vrstvou uhlí. Tento typ hoření využívají roštová ohniště. Dalším typem je spalování ve vznosu, kde jsou částice paliva unášeny proudem nebo vháněny do proudu oxidujících látek. Tohoto způsobu je užito v práškových ohništích. Tyto dva druhy lze ještě dále odlišit v dalších podrobnostech, kupříkladu podle relativní rychlosti palivových částic, buď mezi palivem a vzduchem, nebo mezi palivovými částicemi navzájem. Přejdem mezi těmito kategoriemi je spalování na fluidním ohništi, které má svá specifika. Dnes se tedy setkáváme v elektrárnách se třemi druhy ohnišť, v nichž probíhají spalovací procesy: roštová, fluidní a prášková [5].

▪ **Prášková ohniště** jsou dnes v českých elektrárnách nejčastějším typem. Jejich konstrukce je podstatně složitější než roštová, jelikož je třeba uhlí před samotným spálením více upravovat. Spaluje se zde uhelný prášek, který je třeba vysušit, rozdrtit a umlít. Tento prášek je přiveden hořáky společně se vzduchem do ohniště. Dochází zde proto k mnohem rychlejšímu hoření. Výhodou kotle s tímto spalováním je jeho rychlost a dynamičnost. Je možné spalovat uhlí v širokém rozsahu jakosti a to s vyšší efektivitou než u roštových kotlů. Zásadní nevýhodou je ale kvůli namletí paliva mnohem větší produkce jemnozrnných tuhých odpadních popílků [6]. Rozlišují se dva druhy práškových ohnišť podle způsobu vypouštění strusky: granulační a výtavné. V práškovém granulačním ohništi se teploty pohybují kolem 1100 – 1500 °C. Teplota se zde volí podle paliva tak, aby nedocházelo k nežádoucí tvorbě tekuté **strusky**. Chladná **tuhá škvára** padá na dno ohniště, odkud je kontinuálně mechanicky či hydraulicky odváděna. Ve škváře

se vyskytuje kolem 25% celkového podílu popelovin z uhlí, zbytek obsahuje popílek. Tvoří jej tak jemná zrna, že nepadají ke dnu, ale jsou stržena spalinami a odchází z ohniště do odlučovačů, kde je jich převážná část zachycena – odtud tedy název **úletový popílek**. Druhým typem jsou prášková výtavná ohniště, kde panují větší teploty.

- Ve **fluidním ohništi** je taktéž spalováno drcené palivo. Pískové lože s tryskami přivádí turbulentní vzestupný proud spalovacího vzduchu a vytvořených spalin. Postupně vyhořívající palivo postupně ztrácí svoji hmotnost a díky rozšiřujícímu se tvaru tohoto ohniště klesá i rychlost nosné látky na hodnotu rychlosti vznosu. Tím se přiváděné palivo a popeloviny vnesou do určité výšky a rozvrství dle své aktuální hmotnosti, kde víří kolem své rovnovážné polohy [6]. Odloučení únosu z ohniště se děje nejčastěji v cyklónovém odlučovači, díky kterému se částice opět navrací do fluidní vrstvy a proces probíhá znovu. Tuhé zbytky po spálení, hrubší **ložový popel** a jemnější **úletový popílek**, ještě nějakou dobu zůstávají v ohništi. Nesmí u nich docházet ke spékání částic, tudíž musí mít teplotu nižší než je bod jejich měknutí. Pracuje se zde teplotami v rozsahu 700 – 900 °C [7]. Takto nízkých teplot je dosahováno užitím paliva s nízkou výhřevností, dávkováním vápence do směsi paliva a přiváděný vzduch je ohříván na nižší teploty. Fluidní ohniště má mnohé výhody: lze spalovat libovolně kvalitní uhlí, opakovaná cirkulace částic zaručuje vyhovující vyhoření paliva, nízká teplota fluidních vrstev snižuje emise NO_x, dávkování vápence snižuje emise SO₂ a dochází k odsiřování přímo v ohništi. Tento typ ohniště je modifikován do tří systémů dle účinnosti. Je to fluidní spalování při atmosférickém tlaku (AFBC), při zvýšeném tlaku (PFBC) nebo cirkulační spalování (CFBC).

2.2. Klasifikace popílků

Popílek je heterogenní materiál složený z částic o rozdílných fyzikálních, mineralogických a chemických vlastnostech. Jednotlivé částice se liší jak tvarem a velikostí, tak chemickým složením. Veškeré parametry popílků na výstupu spalování jsou dány kvalitou vstupního paliva a typem spalovacího zařízení. Jako základní parametry vlastností popílku řadíme obsah nespalitelného podílu, granulometrie, obsah cenosfér a pleosfér, hustota, měrný povrch, zastoupení krystalické a amorfní fáze, obsah magnetických minerálů, povlaky na povrchu částic, zastoupení majoritních a minoritních prvků [6]. Dle morfologie zrn se rozdělují popílků podle teploty, které jsou v ohništi vystaveny. Ve výtavném či granulačním práškovém ohništi panuje dostatečný žár na to, že se popílků taví, slinou se a vytvoří zaoblené kulovité tvary, které jsou často duté. Popílků ze spalování ve fluidní vrstvě mají odlišnou morfologii. Částice si díky nízké teplotě takřka zachovávají tvar zrn původních popelovin.

Ve světovém měřítku bylo zpracováno mnoho klasifikací popílků, které se odvíjejí od studia fyzikálních, chemických či mineralogických vlastností. Zde je uvedeno sedm nejdůležitějších. Klasifikační systémy jsou popsány souhrnnou tabulkou 1.

Tabulka 1.: Klasifikace popílků.

I. Klasifikace (mezinárodní klasifikační systém)					
skupina	popílek	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	
I.	ALUMOSILIKÁTOVÝ	> 2	< 15	nedef.	
II.	SILIKÁTOALUMINÁTOVÝ	< 2	< 15	< 3	
III.	SULFÁTOALKALICKÝ	nedef.	> 15	> 3	
IV.	jiný (vápenatý)	nedef.	> 15	< 3	
II. Klasifikace (ASTM C618)					
třída	popílek	Ca, Fe, suma oxidů (%)		CaO (%)	
F	kyselý	velmi málo Ca		< 10	
N				10 - 20	
C	alkalický	značné množství Ca (SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O) > 50		> 20	
III. Klasifikace (CSA.A23)					
typ	popílek podle obsahu Ca	CaO (%)	ztráta žháním (%)		
F	nízký	< 8	< 8		
Cl	střední	8 - 10	< 6		
CH	vysoký	> 20	< 6		
IV. Klasifikace (podle zdroje)					
třída	popílek ze spalování	CaO (%)			
1	antracitu, resp. bituminózního uhlí	< 5			
2	hnědé uhlí	15 - 35			
V. Klasifikace					
třída	popílek podle obsahu CaO	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ (%)	
I.	nízký	< 4	6 - 35	70 - 90	
II.	střední	4 - 20	6 - 25	40 - 70	
III.	vysoký	> 20	6	40 - 65	
VI. Klasifikace (Lime index)					
Hodnotí tzv. pucolánovou reaktivnost, reaktivní kvalitu, pomocí poměru					
CaO : (SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O), kromě situací, když % CaO < 4					
VII. Klasifikace (souhrn)					
Typ popílku	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	CaO	Nedopal	Fe ₂ O ₃	Zdroj materiálu
Aluminokřemičitý	> 2%	< 4%	0 - 16%	4 - 25%	Antracit + černé uhlí
Křemičitohlinitý	1 - 2%	4 - 20%	< 4%	5 - 25%	Antracit + hnědé uhlí
Vápenatý	< 2%	> 20%	≤ 1%	6 - 10%	Hnědé uhlí

První systém je **mezinárodní klasifikace**. Člení popílků do čtyř skupin dle podílu obsahu SiO_2 a Al_2O_3 .

Druhá klasifikace je vytvořena Americkou společností pro testování - vyhláška **ASTM C618**. Dělí popílků do dvou tříd. Do těchto dvou tříd spadali popílků jak s vysokým tak nízkým obsahem uhlíku. Vyhláška ASTM C618 ovšem nezahrnovala do dělení množství přítomného CaO, což je důvod, proč byla navržena další třída. Popílek tedy nyní rozdělujeme do tří tříd: třída F, třída N a třída C. Hlavní kritérium dělení je chemické složení. Třída F a N má daný obsah oxidů $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ a třída C $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$. Je předepsán i obsah SO_3 . U tříd F a C je omezen na 5% a u třídy N na 4%. Omezující kritérium na základě obsahu CaO je u třídy F $\text{CaO} < 20\%$ a u třídy C $\text{CaO} > 20\%$. U třídy N by se obsah CaO měl pohybovat okolo 10 – 20 %.

Třetí klasifikace je podle kanadské normy **CSA.A24**, která rozlišuje působení popílků dle jejich rozdílných účinků na vlastnosti čerstvého a tvrdnoucího cementu. V potaz je zde brán celkový obsah Ca. Ostatní systémy nejsou příliš využívány.

2.2. Využití popílků ve stavebnictví

Užívání popílků jako druhotné suroviny v průmyslu bylo vždy problematické. Vysoká variabilita jejich chemicko-mineralogických vlastností, zrnitostních složení a obsahem spalitelného uhlíku je příčinou jejich malého využívání. Jen v ČR se ročně produkuje přes 10 miliónů tun popílků a dále je upotřebeno přibližně 10% tohoto objemu [8]. Zbylá procenta této suroviny jsou deponována v solidifikovaném stavu jako popílkový stabilizát a tím znehodnocují životní prostředí v okolí elektráren.

Celkové použití této druhotné suroviny ve stavebním průmyslu lze rozdělit do dvou hlavních skupin:

- Výroba stavebních materiálů a jejich použití ve stavebnictví
- Využití v dopravním a pozemním stavitelství
- Byly vypracovány celé soubory norem, technické podmínky a technické návody týkající se jak fluidních, tak klasických popílků pro jejich využití ve stavebnictví. Souhrn je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2.: Normové předpisy pro využití popílků.

Použití	Fluidní popílků	Vysokoteplotní popílků
cement	-	ČSN 197-1, ČSN 72 2072-1
maltoviny	ČSN 72 2072-1	ČSN 72 2072-1, ČSN 72 2072-2
umělé kamenivo	-	ČSN 72 2072-6, ČSN 72 2072- 8
betony	-	ČSN 450-1
pórobeton	ČSN 72 2072-5	ČSN 72 2072-5
cihlařské pálené výrobky	ČSN 72 2072-4	ČSN 72 2072-4
izolační materiály	ČSN 72 2072-9	ČSN 72 2072-9
asfaltové výrobky	ČSN 72 2072-10	ČSN 72 2072-10
dopravní stavitelství	TP93	TP93

Žádná z uvedených norem však neodkazuje na důvody pro vyloučení popílků daných typů z výrobních postupů.

3. Vlastnosti popílků – výsledky měření

V této části jsou popsány výsledky měření vlastností popílků, použité suroviny a směsi, receptury a postupy pro určení vlastností popílků. Prováděné postupy měření vychází z normových předpisů nebo jsou upraveny pro lepší vyhodnocení popílků. Zkoušené vlastnosti dílčích popílkových vzorků jsou podkladem pro další zkoušky a zhodnocení použití popílků ve stavebnictví.

3.2. Vstupní materiály

Cement - Pro zkoušení popílkových směsí byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R z cementárny Mokrý, který vyhovuje požadavkům normy ČSN EN 197-1.

Voda - Pro všechny typy zkoušek a do všech směsí se využíval zdroj destilované vody z VŠCHT v Praze.

Popílký – Jako zástupci typického vysokoteplotního *úletového popílku z práškového spalování*, který je možné využít ve stavební produkci ve všech jejích oblastech (včetně výroby betonu) byly vybrány popílký z elektráren Počerady (čtyři různé odběry v průběhu roku 2013 a 2014) a Tušimice (tři různé odběry v průběhu roku 2013 a 2014) a jeden odběr z elektrárny Tisová, kotel K9.

Pro porovnání vlastní bylo pak provedeno několik odběrů *fluidního popílku* z elektrárny Tisová. Jednalo se o 8 odběrů (v průběhu roků 2013 a 2014) úletového popílku z kotlů K11 a K12, dále 8 odběrů (v průběhu roků 2013 a 2014) ložového popílku z kotlů K11 a K12, 5 odběrů (v průběhu roků 2013 a 2014) směsného úletového popílku z kotlů K11 a K12 a 5 odběrů (v průběhu roků 2013 a 2014) směsného úletového ložového popílku z kotlů K11 a K12.

3.2. Chemické vlastnosti popílků

Všechny odběry popílku byly analyzovány přístrojem pro rentgenovou prvkovou analýzu ARL 9400 XP. Odběry všech druhů popílku analyzované rentgenovou prvkovou analýzou byly zařazeny do jednotlivých typů. Ze všech hodnot byl poté vypočten aritmetický průměr. Výsledky zobrazuje tabulka 3.

U všech typů popílků je vidět, že největší rozdíly se objevují u oxidů SiO_2 a CaO . Kvůli odsíření ve fluidním typu hoření, které probíhá rovnou v kotli, je také vidět velký rozdíl obsahu SO_3 . Klasické popílký mají složku SO_3 téměř zanedbatelnou, ale fluidní popílký a směsi mají její obsah průměrně 6,5%. Z hlediska zatřídění popílků je tak nejvýraznějším ukazatelem množství CaO .

Pro stanovení souvislosti mezi celkovým obsahem CaO a obsahem volného CaO , bylo provedeno měření volného CaO jen na některých vzorcích, konkrétně na fluidních popílcích elektrárny Tisová. Výsledky jsou popsány v tabulce 4.

Tabulka 3.: Rentgenová analýza podle typu popílku.

Oxid prvku	w [%]				
	práškový úletový	fluidní úletový	fluidní ložový	fluidní směs Ú-L	fluidní směs Ú-Ú
Al ₂ O ₃	34,46	30,13	27,41	28,84	30,00
SiO ₂	49,03	35,94	32,78	34,30	36,00
SO ₃	0,48	5,91	7,31	7,69	5,29
CaO	2,04	13,95	21,29	16,51	14,74
Fe ₂ O ₃	7,20	5,41	3,43	4,56	6,10
TiO ₂	3,06	6,25	5,83	5,96	5,38

Tabulka 3.: Množství volného CaO ve fluidních popílcích.

Druh popílku	Volný oxid vápenatý [%]
fluidní úletový K12	7,61
fluidní ložový K12	8,87
fluidní směs Ú-L (K12+K11)	6,94

Výsledky ukazují, že volné vápno se ve větší míře vyskytuje v loži, kde je i větší procento celkového CaO. Ve směsi úletového a ložového popílku se nachází menší množství, než u ostatních stanovovaných popílků, tedy kotel 11 zřejmě produkuje popílky s menšími obsahy volného vápna. Podle normy ČSN EN 450-1, kde je povolen maximální obsah volného vápna v popílcích do betonu 1,6% hmotnosti, není vyhovující ani jeden druh popílku. Norma neuvádí přímý důvod tohoto opatření.

3.3. Fyzikálně mechanické vlastnosti popílků

Laserová analýza velikosti částic - Laserová analýza velikosti částic na přístroji Particle Sizer Analyssete 22 NanoTec byla provedena v Ústavu skla a keramiky. Přístroj měří rozdělení velikosti částic v kapalinách. Pro vysokoteplotní popílky bylo měření provedeno ve vodě za předpokladu inertního chování popílku. Pro fluidní popílky bylo měření provedeno v isopropylalkoholu, kvůli možné reakci volného CaO. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 4 a 5.

Tabulka 4.: Parametry granulometrie vysokoteplotních úletových popílků.

Druh popílku	EPC SILO A	EPC 1	EPC 2	ETU E01	ETU E02	ETU E03	ETI K9
d _{63,8} [μm]	42,96	41,04	32,91	51,77	14,02	4,24	35,76
d ₅₀ [μm]	28,94	27,69	20,73	36,39	8,80	3,05	24,63

Tabulka 5.: Parametry granulometrie fluidních popílků.

Druh popílku	ETI FK11 ÚP	ETI FK11 LP	ETI FK12 ÚP	ETI FK12 LP	ETI ETH10	ETI ETH20
$d_{63,8}[\mu\text{m}]$	36,75	252,59	36,37	191,82	28,90	26,69
$d_{50}[\mu\text{m}]$	27,11	208,46	23,05	160,66	15,25	16,14

Vysokoteplotní úletové popílky mají podle měření výrazně hrubší granulomerickou křivku než popílky fluidní. Fluidní směsné popílky naopak mají překvapivě jemnější granulometrickou křivku než popílky úletové, což je dáno pravděpodobně dopravní trasou elektrárny Tisová.

Objemová stálost - Pro zhodnocení objemové stálosti by se měl podle ČSN 72 2071 a ČSN 72 2080 použít postup koláčkové zkoušky. Ale objektivnější přístup byl zvolen postup pro určování objemové stálosti čisté cementové kaše pomocí Le Chatelierových objímek podle ČSN 196-3+A1. Zároveň byla zkoušena směs 25% cementu a 75% popílku normální konzistence s nenormovým mícháním. Všechny směsi nenormově míchané ze všech odběrů byly zkoušeny na objemovou stálost. Byl vypočítán průměr popílků z výsledných rozdílů mezi hroty tyčinek objímky. Pro srovnání slouží norma ČSN EN 450-1, kde je mez objemové stálosti nejvíce 11 mm.

Tabulka 6.: Objemová stálost popílků.

Typ popílku	Počáteční rozevření objímky [mm]	Objemová stálost [mm]
práškový úletový	17,5	1,0
fluidní ložový	36,3	8,7
fluidní úletový	13,9	1,2
fluidní směs Ú-Ú	13,2	0,8
fluidní směs Ú-L	26,3	3,4

Ze všech typů popílků jsou objemově nejnestálější fluidní ložové popílky, které se vyznačují vysokým obsahem CaO. Taktéž mají největší počáteční rozpínavost. Na druhém místě je v obou parametrech směs, která ložové popílky obsahuje. Co je překvapivé, že fluidní úletové popílky a fluidní úletové směsi, které obsahují taktéž poměrně značný obsah CaO, jsou objemově stálé. Všechny popílky vyhovují požadavku ČSN EN 450-1.

Normální konzistence s normovým a nenormovým mícháním - Stanovením kaše normální konzistence se zabývají obě kmenové normy ČSN 72 2071 i ČSN 72 2080, které se poté odkazují na ČSN EN 196-3+A1. Směs, která byla zkoumána, ale obsahuje 25% referenčního cementu a 75% popílku v hmotnostním poměru. Nenormový postup je upraven tak, že oproti normovému míchání v celkovém čase 3 minuty se kaše míchala nízkou rychlostí míchačky takovou dobu, dokud přestala znatelně měnit konzistenci.

Tabulka 7.: Normální konzistence popílků.

Typ popílku	w_{nc} [%]		Rozdíl normového a nenormového míchání [%]
	Normové míchání	Nenormové míchání	
práškový úletový	40,0	38,5	1,5
fluidní ložový	40,5	40,5	0,0
fluidní úletový	62,5	55,0	7,5
fluidní směs Ú-Ú	61,0	55,5	5,5
fluidní směs Ú-L	39,0	37,0	2,0

Je patrné, že fluidní úletové popílků i směsi úletových popílků potřebují velké množství vody pro dosažení vhodné konzistence a zároveň má doba míchání na procento vody největší vliv. Naopak žádný vliv nemá doba míchání na popílků z lože a je zde třeba až o 22% méně vody. Smícháním fluidního lože a úletu dostáváme směs, která v průměru potřeby vody pro namíchání menší než ložový popílek.

Měrná hmotnost - Měrná hmotnost byla stanovována dle pokynů v normách ČSN 72 2071 a ČSN 72 2080. Toto stanovení se provádí pyknometrem podle ČSN EN 1097-7.

Tabulka 8.: Měrná hmotnost popílků.

Typ popílku	Měrná hmotnost [g/cm ³]	Druhy popílků
práškový úletový	2,388	EPC SILO A, EPC SEKCE 1, EPC SEKCE 2, ETU A E01, ETU A E02, ETU A E03, ETI K9
fluidní ložový	2,979	ETI FK11 LP, ETI FK12 LP
fluidní úletový	2,815	ETI FK11 ÚP, ETI FK12 ÚP
fluidní směs Ú-Ú	3,384	ETI ETH20
fluidní směs Ú-L	3,050	ETI ETH10

Napříč všemi typy popílků má práškový nejnižší průměr hustoty a nachází se ve standardním intervalu. Hodnoty fluidních popílků i fluidních směsí jsou větší. Fluidní popílek z lože vykazuje navíc o trochu větší hodnoty než fluidní úlet. Měrná hmotnost směsi fluidního úletu a lože se pohybuje nad průměrem jeho složek. Nejvýše a vysoko nad standardem je směs dvou dílčích úletových popílků, což je pravděpodobně dáno opět dopravními cestami při vzniku této směsi.

Sypná hmotnost volně sypaná a setřesená – Za základ byl použit postup uvedený v normách ČSN 72 2071 a ČSN 72 2080. Zjištění sypné hmotnosti volně sypané i setřesené se provede určením hmotnosti popílku v definované objemové jednotce.

Tabulka 9: Sypná hmotnost volně sypaná a setřesená popílků.

Typ popílku	Sypná hmotnost volně sypaná [g/cm ³]	Sypná hmotnost setřesená [g/cm ³]	Rozdíl setřesené a volně sypané hmotnosti [g/cm ³]
práškový úletový	0,779	0,997	0,219
fluidní ložový	1,008	1,150	0,142
fluidní úletový	0,530	0,723	0,193
fluidní směs Ú-Ú	0,519	0,678	0,158
fluidní směs Ú-L	0,921	1,158	0,237

Ze všech typů popílku vychází sypné hmotnosti fluidních úletových popílků nižší než u vysokoteplotních. Stejně tomu tak je u směsi, kde jsou složky pouze fluidní úlety. Hrubozrnný fluidní popílek z lože má naproti tomu hodnoty téměř dvojnásobné. Směs fluidního úletu a lože se blíží spíše své ložové složce a rovněž má největší míru setřesení. Nejmenší rozdíl mezi setřesenou a volně sypanou hmotností je u fluidních ložových popílků.

Když srovnáme sypné hmotnosti a měrné hmotnosti jednotlivých typů popílku, největší rozdíl vychází u fluidních úletů a směsí fluidních úletů. Toto je pravděpodobně způsobeno jejich strukturou. Struktura fluidních úletových popílků připomíná jakési vločky, zatímco práškové popílků mají strukturu tvořenou slinutými kuličkami.

3. Závěr

1. Měrné hmotnosti práškových popílků jsou menší než fluidních. Sypné hmotnosti jsou naproti tomu u fluidních úletových popílků menší než u práškových úletů. Ložové popílků jsou díky svojí granulometrii se svojí sypnou hmotností výše než všechny úlety.
2. Rentgenová prvková analýza ukázala již známá fakta, že díky způsobu spalování ve fluidních kotlích se ve fluidních popílcích vyskytuje více CaO i SO₃ na úkor hlavních oxidů SiO₂ a Al₂O₃.
3. Z hlediska granulometrie se popílků dělí do dvou skupin. Práškové i fluidní úletové popílků mají zrnitosti podobné, vymykají se ložové popílků, které jsou hrubozrnnější.
4. Potřeba vody pro normální konzistenci je u fluidních úletových popílků mnohem vyšší oproti klasickým popílků a fluidním popílků z lože, které se zas téměř rovnají práškovým. Dále bylo zjištěno, že na potřebu vody pro fluidní úlety má vliv doba míchání směsi. Při delším míchání, které se pohybuje v kolem 20 minut, se potřeba vody sníží až o 8%.
5. Objemová nestálost v důsledku většího obsahu volného CaO vyšla markantní pouze u ložových fluidních popílků. Práškové i fluidní úlety vykazují podobné objemové stálosti, které jsou k normovým limitům zanedbatelné.

Z celkového hlediska lze tedy říci, že u zkoušek stanovovaných v této práci se fluidní úletové popílký svými vlastnostmi příliš neliší od klasických práškových úletů. Větší rozdíly již vykazují fluidní ložové popílký.

Tato práce může sloužit jako podklad pro další studium vlastností fluidních i klasických popílků. Navazující práce by mohly přinést bližší poznání těchto materiálů a nalezení nových způsobů, jak tento materiál hojně využívat ve stavebním průmyslu.

Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektů SGS13/164/OHK1/3T/11 „Kompozitní materiály na bázi ternárních pojiv“ a projektu FR-TI4/582 v programu TIP MPO a společnosti ČEZ Energetické produkty s.r.o.

Literatura

- [1] ČSN 72 2071. Popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 31 s. Třídící znak 72 2071.
- [2] ČSN 72 2080. Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely - Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 33 s. Třídící znak 72 2080.
- [3] ČSN EN 451-1. Metoda zkoušení popílků - Část 1: Stanovení obsahu volného oxidu vápenatého. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 33 s. Třídící znak 72 2061.
- [4] RŮŽIČKOVÁ, Z., J. SRB a M. MAYEROVÁ. Popílký - Jejich úprava a Využití. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1983.
- [5] TEYSSLER, Jiří. *Spalování Popelnatých Hnědých Uhlí*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988.
- [6] FEČKO, Peter a Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Institut environmentálního inženýrství. *Popílký*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003.
- [7] ANDREOVSKÝ, Jan. In: Spalování Paliv – Kotle [online]. Chrudim: Ekomonitor, 2010 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar2/9_dil_5a_andreovsky.pdf
- [8] STRNAD, Tomáš. Fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu na bázi alkalicky aktivovaného popílků: disertační práce k získání akademického titulu Ph.D. = Physical-mechanical properties of a material on the basis of alkaline activated fly ash. Praha, 2010. 121 l. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb. Vedoucí práce Pavel Svoboda.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

Kontakt

Ing. Rostislav ŠULC, Ph.D., tel: 00420 224 354 658, e-mail: rostislav.sulc@fsv.cvut.cz, ČVUT v Praze, Fakulta stavební, K122 - Katedra technologie staveb, Thákurova 7, 199 29 Praha 6 - Dejvice

Doc. RNDr. František ŠKVÁRA, DrSc., tel: 00420 220 443 808, e-mail: Frantisek.Skvara@vscht.cz, Vysoká škola chemicko-technologická, ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

Doc. Ing. Pavel SVOBODA, CSc., tel: 00420 224 354 591, e-mail: pavel.svoboda@fsv.cvut.cz, Katedra technologie staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

VYUŽITÍ POPÍLKY PŘI NÁVRHU PODLAHOVÝCH SYSTÉMŮ

USE OF FLY ASH IN THE DESIGN OF FLOORING SYSTEMS

Eva Tůmová, Lenka Mészárosová, Rostislav Drochytka

Centrum AdMaS, Fakulta stavební,
Vysoké učení technické v Brně

Anotace:

Při návrhu podlahových systémů se stejně jako u ostatních stavebních materiálů uplatňuje požadavek na použití odpadních surovin a vedlejších energetických produktů. Jako částečnou náhradu pojiva lze většinou využít klasický popílek z tepelných elektráren.

Annotation:

When developing flooring systems, there is, like with other building materials a demand to use secondary raw materials and energy by-products. As a partial substitute for binder, a classical fly ash from thermal power plant can be used.

Klíčová slova: podlahový systém, vedlejší energetické produkty, popílek, tepelná elektrárna

Keywords: flooring system, energy by-products, fly ash, thermal power plant

1. Úvod

Na rozdíl od klasického betonu cementové potěry neobsahují hrubou frakci plniva. Oproti tomu se také uvádí omezení maximální tloušťky potěru, a to přesněji maximálním zrnem 4 mm při tloušťce potěru do 40 mm a maximálním zrnem plniva 8 mm celkově při vyšší tloušťce potěru.

Cementové potěry lze zhotovovat nejen jako vyrovnávací podklad pod izolační vrstvu, ale i jako ochrannou vrstvu nad samotnou izolací, případně je lze využít ke klasickému vyrovnávání povrchu.

2. Lehčený potěr

Využitím nepřímého vylehčení lze vylepšit teplotní i akustické vlastnosti potěrových materiálů vhodných pro aplikace do občanské výstavby. Zkoumán je především součinitel tepelné vodivosti kompozitu a jeho akusticky-izolační schopnosti z hlediska vzduchové a kročejové neprůzvučnosti dle normy *ČSN 730532 „Akustika - Ochrana proti hluku v budovách a posuzování akustických vlastností stavebních výrobků – Požadavky“*.

Návrh potěrové hmoty se odvíjí od příslušných technických předpisů, od dosavadních výzkumů a zároveň od vlastností dostupných komerčních směsí. Při návrhu modifikovaných potěrových receptur vyplývá snaha předčít vlastnosti komerčních směsí. Především se jedná o dosažení srovnatelných fyzikálně-mechanických vlastností hmoty a v neposlední řadě je cíleně řešena i ekonomická stránka materiálového složení tak, aby byly splněny požadavky na co nejnižší výrobní náklady.

Vlastnosti referenčních hmot jsou porovnávány se vzorky modifikovanými částečnou náhradou plniva referenčních hmot v podobě sklářského písku lehčeným plnivem vyráběným z přírodních surovin i lehčeným plnivem odpadním, případně lehčeným plnivem vyráběným z odpadních látek.

Ve směsi se uplatňuje také částečná náhrada cementu popílkem z elektrárny Dětmarovice.

3. Navržené receptury směsí

Bylo navrženo celkem 6 receptur. První receptura byla stanovena jako referenční. Jedná se o směs pouze z cementu, popílku, kameniva 0-4 mm a vody. Druhá receptura má základ v první a k tomu jsou přidány přísady, které jsou použity také u všech zbylých. U dalších třech je přírodní kamenivo 0-4 mm nahrazeno částečně lehčeným kamenivem, nejprve Liaporem, pak Liaverem a jejich kombinací. U poslední receptury je kamenivo 0-4 mm nahrazeno zcela kombinací lehčených kameniv.

Tabulka 1.: Navržené receptury

RECEPTURY	REF-1	R2	R3	R4	R5	R6
Suroviny	Hmotnost jednotlivých složek na 1 kg suché směsi [g]					
Cement CEM I 42,5 R	200	199	250	269	259	455
Popílek	50	50	62	67	65	114
Kamenivo 0-4 mm	750	746	555	597	575	0
Liaver 0,5-1 mm	0	0	0	0	0	63
Liaver 1-2 mm	0	0	0	30	14	51
Liaver 2-4 mm	0	0	0	30	14	51
Liapor 1-4 mm	0	0	125	0	65	253
Tylovis EP 28 (0,05 % z m_{c+p})	0	0,12	0,16	0,17	0,16	0,28
Melment F 10 (0,3 % z m_{c+p})	0	0,75	0,94	1,01	0,97	1,71
Sioxid Microsit H 20 (2% z m_{c+p})	0	4,97	6,25	6,71	6,47	11,38
Voda	w = 0,55 139 ml	w = 0,49 122 ml	w = 0,49 122 ml	w = 0,49 122 ml	w = 0,49 122 ml	w = 0,49 122 ml

4. Výsledky laboratorního měření

4.1 Naměřené a vypočtené hodnoty

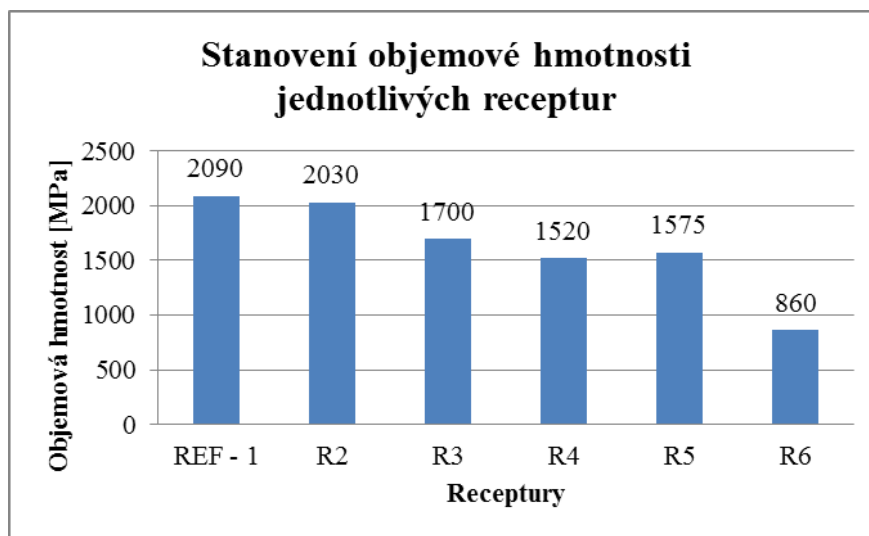
Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce. Postupně je pro každou recepturu zapsána objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, koeficient konstruktivnosti a hodnota rozlití v čerstvém stavu.

Tabulka 2.: Naměřené a vypočtené hodnoty

Receptury	OH [kg/m ³]	R _f [MPa]	R _c [MPa]	K _k [-]	Rozlití [mm]
REF - 1	2090	5,6	25,4	1,2	210
R2	2030	6,2	28,3	1,4	210
R3	1700	5,9	25,9	1,5	210
R4	1520	4,1	14,4	0,9	210
R5	1575	4,7	19,2	1,2	200
R6	860	2,5	10,9	1,3	190

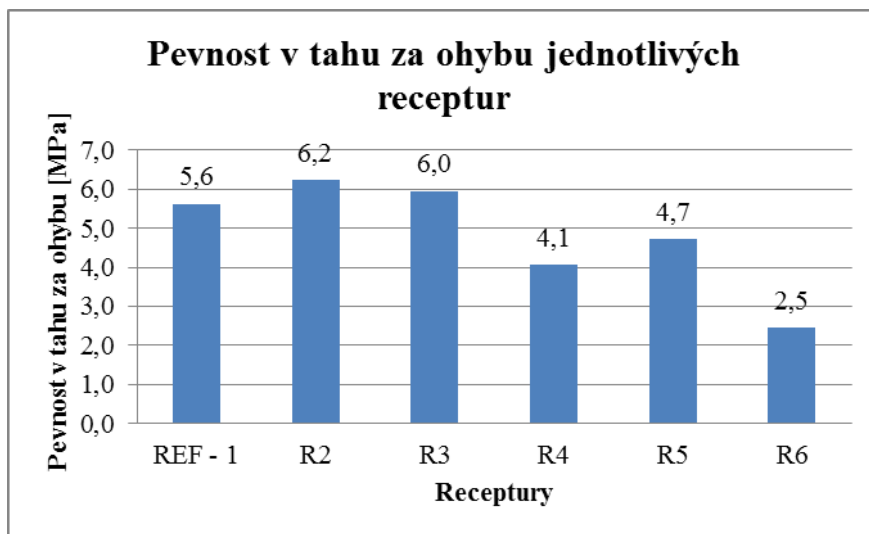
4.2 Grafické vyjádření stanovených fyzikálně-mechanických vlastností

Jednotlivě stanovené fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou uvedené v grafech ve srovnání pro všechny receptury. Graficky znázorněny jsou objemové hmotnosti, pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a koeficient konstruktivnosti. Pod každým grafem je zhodnocení pro danou vlastnost a porovnání jednotlivých receptur



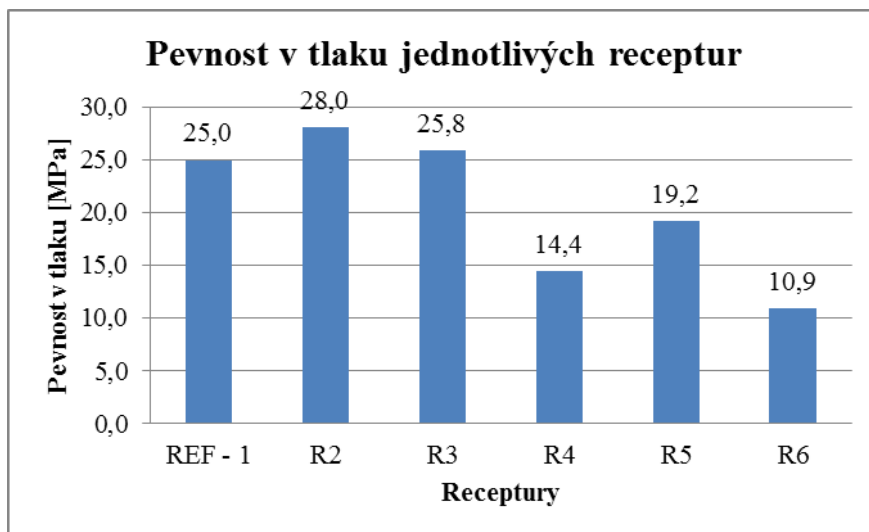
Graf 1.: Grafické porovnání objemových hmotností jednotlivých receptur

Nejvyšší hodnoty objemové hmotnosti dosáhla referenční receptura, která nebyla žádným způsobem vylehčena. Použitím přísad v další receptuře klesla hodnota objemová hmotnost pouze nepatrně. U směsi, ve které byla část kameniva 0-4 mm nahrazena Liaporem bylo již vylehčení patrné více. Ještě k o trochu většímu snížení došlo při částečném nahrazení kamenivem Liaver a také při jeho kombinaci s Liaporem. K podstatnému vylehčení došlo u receptury R6, kde bylo kamenivo 0-4 mm zcela nahrazeno kombinací. U této směsi klesla hodnota objemové hmotnosti až na 860 kg/m^3 , což je hodnota téměř 2,5krát menší, než u referenční receptury.



Graf 2.: Grafické porovnání pevností v tahu za ohybu jednotlivých receptur

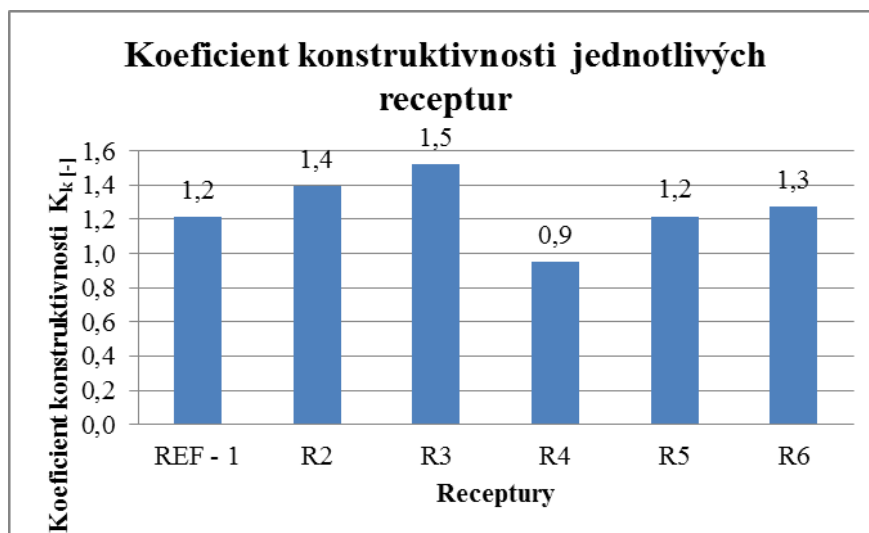
Pevnost v tahu za ohybu je nejvyšší u druhé R2 a následně třetí receptury R3 a je dokonce vyšší než u referenční. To je zřejmě způsobeno vyšší hodnotou vodního součinitele, která mohla být u dalších receptur při zachování přibližně stejné hodnoty konzistence snížena díky použití plastifikační přísady Melment F10 a také přísady Tylovis EP 28, která působí hlavně jako provzdušňovací přísada, ale má i plastifikační účinky. Nejnižší hodnoty dosáhla receptura R6, protože obsahuje pouze lehčená kameniva Liapor a Liaver, které vykazují nižší pevnosti



Graf 3.: Grafické porovnání pevností v tlaku jednotlivých receptur

Stejně jako u pevností v tahu za ohybu dosáhli receptury R2 a R3 dokonce vyšších pevností v tlaku než receptura referenční. Jak už bylo popsáno, je toto způsobeno vyšší hodnotou vodního součinitele u referenční receptury. K snížení pevnosti došlo u receptury R5 a ještě více u R4. Nejnižší pevnost měla receptura R6. Hodnota

téměř lineárně klesla s hodnotou objemové hmotnosti a je také zhruba 2,5krát menší. Všechny hodnoty pevností jsou dostatečně vysoké.



Graf 4.: Grafické srovnání koeficientu konstruktivnosti jednotlivých receptur

Pro porovnání vztahu mezi objemovou hmotností a pevností v tlaku byl vyjádřen koeficient konstruktivnosti. Kromě receptury 4, u které dosáhl 0,9, je u všech ostatních vyšší než 1 a je minimálně stejně velký nebo dokonce vyšší než u receptury referenční. Nejvyšší hodnoty dosáhl u receptury 3.



Obrázek 1.: Srovnání vzorku referenční receptury a vzorku receptury 6

Na obrázku je patrné srovnání struktury vzorku referenčního a vzorku z receptury 6, která je výrazně pórovitější.

3. Závěr

Podle navržených receptur byly namíchány směsi, ze kterých byly následně vyrobeny vzorky pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu, pevnosti v tlaku a také objemové hmotnosti ve stáří 14 dní. K vylehčení směsí došlo nepřímo pomocí lehčených kameniv Liapor a Liaver a také přímo pomocí suché provzdušňovací přísady Tylovis EP 28. Výsledným efektem bylo záměrné snížení objemové hmotnosti za přijatelného snížení pevnosti.

Stanovené fyzikálně-mechanické vlastnosti vylehčených receptur byly porovnány s vlastnostmi referenční směsi, která nebyla žádným způsobem vylehčena. Větší snížení objemové hmotnosti nenastalo pouhým použitím přísad u receptury R2. Příklad Melment F10 a částečně i Tylovis EP28 mají plastifikační účinky, díky kterým došlo ke snížení vodního součinitele při jejich použití ve směsích s ohledem na jejich přibližně stejnou zpracovatelnost, což mělo zřejmě kladný vliv na pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku.

Výraznější vylehčení nastalo až při částečné náhradě kameniva 0-4 mm lehčeným kamenivem Liapor a Liaver a také jejich kombinací. Nejnižší objemové hmotnosti dosáhla receptura R6, kde byly použity přísady a kamenivo 0-4 mm bylo zcela nahrazeno kombinací lehčených kameniv. Došlo ke snížení oproti referenční receptuře téměř 2,5krát. U obou pevností, jak v tahu za ohybu, tak i v tlaku, se nejspíš negativně projevila vyšší hodnota vodního součinitele u referenční receptury. Proto některé z vylehčených receptur dosáhly dokonce vyšších pevností v tahu za ohybu i v tlaku. Nejnižší hodnoty pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku dosáhla receptura R6 s úplným nahrazením kameniva 0-4 mm kamenivem lehčeným.

Při srovnání koeficientů konstruktivnosti bylo zjištěno, že pouze jedna receptura dosáhla nižší hodnoty než referenční receptura, ostatní receptury mají hodnoty stejné nebo dokonce vyšší. Výsledné pevnosti v tlaku jsou u všech receptur poměrně vysoké a pro použití v lehčených podlahách tudíž dostatečné. Bylo by tedy vhodné při tvorbě dalších receptur nahradit větší část kameniva 0-4 mm lehčeným kamenivem nebo zvýšit dávku přísady Tylovis EP 28.

Poděkování

Příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

Literatura

- [1] SVOBODA, P., DOLEŽAL, J., Průmyslové podlahy v objektech pozemních staveb, Bratislava JAGA GROUP 2007, ISBN 978-80-8073-054-0.
- [2] SVOBODA, L a kolektiv, Stavební hmoty, JAGA GROUP, s.r.o. Bratislava 2005, ISBN 80-8076-007-1.
- [3] PYTLÍK, P., Vlastnosti a užití stavebních výrobků, VUTIUM Brno 1998, ISBN 80-214-1123-6.
- [4] PYTLÍK, P., Technologie betonu, VUTIUM Brno 2000, ISBN 80-214-1647-5.

Kontakt

Ing. Eva TŮMOVÁ, tel: 00420 541 147 522, e-mail: tumova.e@fce.vutbr.cz,
Centrum AdMaS, FAST VUT v Brně, Veverí 95, 602 00 Brno.

TRENDY NA POLI POPÍLKŮ Z BIOMASY

TRENDS IN THE FIELD OF FLY ASH FROM BIOMASS

Eva Tůmová, Magdalena Kociánová, Vít Černý, Pavla Rovnaníková

Centrum AdMaS, Fakulta stavební,
Vysoké učení technické v Brně

Anotace:

V současné době sílí tlak na používání ekologických zdrojů energie. To s sebou přináší řadu nových problémů, požadavků a omezení. Jedním z nových požadavků na stavební hmoty je začlenění i popílků a popelů z biomasy do produkce stavebních materiálů.

Annotation:

Currently, there is increasing pressure on the use of clean energy sources. It brings many new challenges, requirements and restrictions. One of the new requirements for building materials is the inclusion of fly ash and ash from biomass in the production of building materials.

Klíčová slova: ekologické zdroje energie, biomasa, popílek, popel

Keywords: clean energy, biomass, fly ash, ash

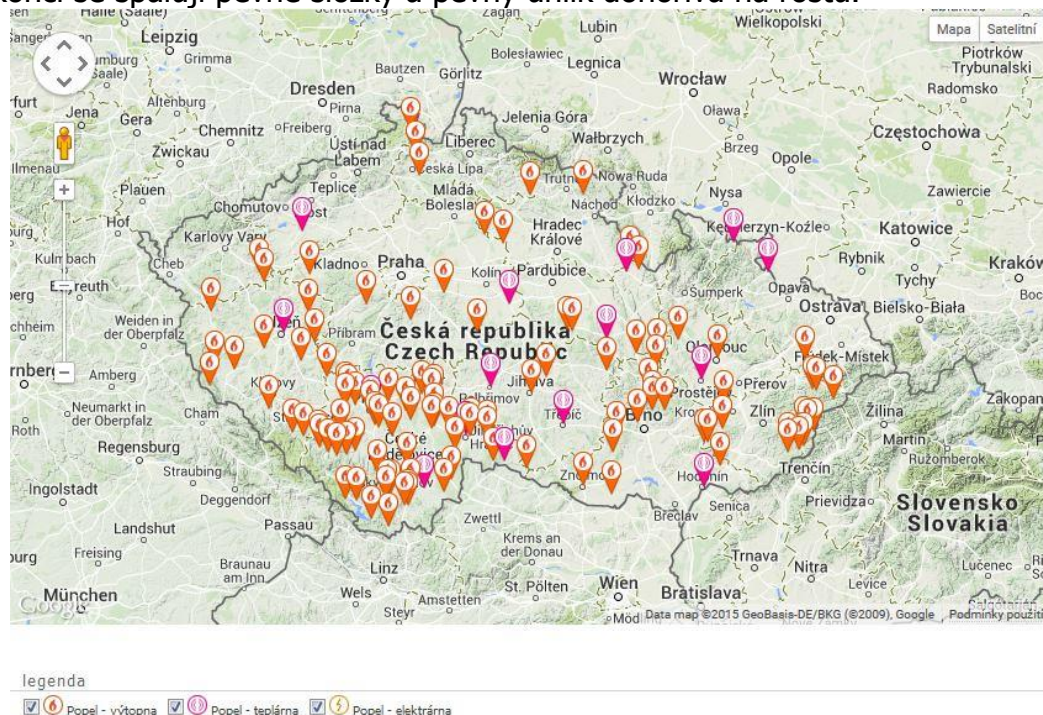
1. Biomasa a dřevní biomasa

Zdroje biomasy mohou být různé, nejnámější jsou nejrůznější druhy zemědělských plodin produkovaných právě pro potřeby energetického průmyslu. K biomase také samozřejmě patří také dřevo. Zde však nedochází k záměrnému pěstování dřevin na biomasu, protože se jedná o materiál ušlechtilý a čas jeho růstu je poměrně dlouhý. Jinak je tomu v oblastech Asie a také i v jiných částech světa, kde jsou vhodné podmínky pro růst bambusu. Ten je, díky rychlosti svého růstu, vhodný i pro pěstování přímo pro účely spalování. V naší zeměpisné šířce je však pěstování bambusu spíše raritní a jako o surovině k výrobě biomasy o něm nemá smysl uvažovat.

Hlavním zdrojem dřevní biomasy u nás jsou tedy zejména zbytky dřeva z lesního a dřevařského průmyslu, např. kůra, větve, dřevní štěpka, odřezky, pipily, hobliny, třísky, dále pak lignin, kaly z papírenských a odkalovacích nádrží, dřevěná vlákna, odpady z demolic atd.

2. Spalování biomasy

Průběh spalování má významný vliv na vlastnosti popela. Při spalování biomasy dochází nejdříve k odpaření vody, následuje fáze pyrolýzy, kdy se uvolňují plynné složky, následně dochází ke spalování plynné složky a jejímu hoření ve vzduchu a na konci se spalují pevné složky a pevný uhlík dohořívá na roštu.



Obrázek 1.: Mapa producentů popela z biomasy (CZ Biom, 2015, www.biom.cz)

3. Vlastnosti popílků a popela ze spalování a spoluspalování

Vzhledem k charakteru původní suroviny mohou být v popelu ze spalování biomasy obsaženy těžké kovy. To může být významným omezujícím faktorem pro použití popelů a popílků z biomasy při výstavbě. Dalším omezením, zejména pokud by měl být popílek použit ve stavebních materiálech obsahujících cement, můžou být organické zbytky po nedokonalém hoření, kdy by docházelo k vážné degradaci těchto stavebních materiálů a v krajním případě by cement vůbec nemusel plnit svou funkci pojiva.

Nejhojněji se v dřevní biomase vyskytují prvky jako je vápník a draslík, dále fosfor a hořčík. Stopových prvků je obsaženo málo, nicméně hlavně těžké kovy a chlór mohou při spalování způsobit škodlivost emisí. Naopak díky nízkému obsahu dusíku nehrozí vysoké emise Nox.

Popel je minerální látkou organického původu, vzniká spálením např. dřeva, slámy, uhlí či jiných organických látek. Dřevní popel je jemný, lehký materiál, složený převážně z prachových částic. Vedle jemných částic popela mohou při spalování dřevní biomasy vznikat i struska.

Při dokonalém spalování dřeva vzniká 0,6 – 10% popela, u tvrdého dřeva více, než u měkkého. Dřevní popel je silně alkalický, pH 9 – 13,5.

V rámci portfolia obnovitelných zdrojů Skupiny ČEZ je biomasa druhou nejvýznamnější položkou po vodních elektrárnách. Nejvíce elektřiny z biomasy vyrábí v rámci Skupiny ČEZ elektrárna Hodonín, která loni z biomasy vyprodukovala více než 149 GWh a meziročně zvýšila výrobu o 28,7 %. Největší meziroční nárůst zaznamenala elektrárna Poříčí (o 51,7 % na více než 120 GWh).

4. Využití popílků z biomasy

Pro další využití dřevního popílku a popela je vhodné, pro lepší manipulaci a ochranu zdraví tento materiál hutnit. To je možné provádět několika způsoby. Dřevní popel lze granulovat podobně jako klasický popílek na granulátorech nebo rotačních talířích, dále může být popel peletován a nebo může být provedeno zpevnění popele, tzv. self-hardening, kdy je popel navlhčen a ponechán na hromadách. Reakce mezi vápníkem a vodou popel zpevní. Následně je nutné tento materiál drtit a třídít.

4.1 Kompostování

Velmi oblíbeným způsobem zpracování popele z biomasy je jeho kompostování. Produktem je pak stabilní organické hnojivo, které zlepšuje dlouhodobé vlastnosti půdy.

4.2 Využití popílků z biomasy v cementových materiálech, betonech a maltách

Popílek je odpad, který se uvolňuje při spalovacím procesu uhlí v elektrárnách či při spalování biomasy. Úletový popílek je zachycován na elektrofiltrech a může být odebírán ze tří částí. Popílký shromážděné do konkrétních sekcí mají rozdílné vlastnosti. Popílek byl přidáván jako přísada do běžného portlandského cementu, nebo jako příměs do betonu. Hlavní vlastností popílku, která rozhoduje o jeho použití do cementu je jeho pucolánová aktivita.

Charakteristickou vlastností popílku je nižší počáteční pevnost v tlaku, která se může časem zvýšit až na hodnoty srovnatelné s výslednými pevnostmi běžných portlandských cementů. Prováděné analýzy potvrzují vysokou odolnost betonů a v nichž je část cementu nahrazena popílkem proti chemické korozi. Pucolánová reakce probíhající v popílkovém cementu je snížena díky nižšímu množství Ca(OH)_2 uvolněného během hydratačních procesů. Přídavek popílků k cementu snižuje obsah hlinitanu vápenatého v cementu, což má za následek nižší množství hydratovaných hlinitanů vápenatých v cementové pastě. Přídavek popílků do betonu ve výši 60 % může mít za následek zhoršení podmínek pro pasivaci oceli v betonu.

Nahrazení cementu 25% množstvím popílku ze spalování biomasy v betonu má podobný vliv na pevnosti jako popílek ze spalování uhlí, stanoveno po 7 a 365 dnech, porovnání bylo provedeno s referenčními směsmi, které byly měřeny od 1 do 12 měsíců. Při mikroskopickém pozorování po jednom roce bylo zjištěno, že popílek ze spalování biomasy podléhá významným pucolánovým reakcím. Pokud jde o rychlost spotřeby hydroxidu vápenatého u popílku ze spalování biomasy, tak se podstatně neliší od spotřeby popílkem ze spalování uhlí, což naznačuje, že by mohly mít podobnou kinetiku reakce.

Pokračující výzkum obnovitelných zdrojů energie v poslední době vede k rozvoji mnoha používaných zdrojů spalovaných paliv, kterými jsou rostliny, dřevěné štěpky nebo jiné typy dřevního odpadu. Tato paliva jsou klasifikována jako biomasa a využití vzniklých popílků po spalování je momentálně podle současných pravidel (ASTM C618 a mnoha norem jiných států, které mají podobný obsah), jako možnost využití do cementů, malt nebo betonů, zakázáno.

Využití popela po spalování biomasy v cementu, maltě nebo betonu, naopak není dle ASTM norem výslovně zakázáno. Možnost jejich využití se v současné době zkoumá, protože jejich recyklace při výrobě cementu by měla prospěšný vliv na

životní prostředí, ale pouze v tom případě, že výsledné produkty mají dobré mechanické vlastnosti, dlouhou životnost a nízkou vyluhovatelnost nebezpečných prvků.

Kromě toho rychle rostoucí množství vznikajícího popílku po celém světě znamená nezbytnou recyklaci nejen vzhledem k rostoucím nákladům na likvidaci skládky, které se odráží na nákladech za vyrobenou energii, ale také v důsledku „nulového dopadu“ na životní prostředí v rámci trvale udržitelného rozvoje.

Přítomnost CaO a MgO v popelu a popílku by mohly zlepšit 28denní pevnosti odpovídajících malt, a to za předpokladu, že obsah oxidu křemičitého v popelu a popílku je vyšší, než obsah oxidu křemičitého v cementu. CaCO_3 by mělo zvýšit hydratační teplo zrychlením hydratační reakce C3S, což vede k tvorbě karbonát-silikátů a karbonát-aluminátů. Nicméně by to mělo vést k rozvoji lepších mechanických pevností s ohledem na čisté C3S. U solí alkalických kovů, KCl a K_2SO_4 se očekává, že v počátečních fázích hydratace mají roli katalyzátorů a zároveň ovlivňují reologické vlastnosti a později mají vliv na vyšší stupeň vytvrzování, což může vést ke vzniku produktů, které mají podobnou strukturu jako zeolity. Pro jejich úplnou rozpustnost je důležitá teplota okolí, která by měla odpovídat laboratorní teplotě. Pokud se ve vzorku nacházejí ve větším množství, jak je tomu v případě FA, tak se část původního materiálu může rozpustit v průběhu výroby a během zrání. Sloučenina K_3FeO_2 by mohla působit spolu s dalšími složkami alkalických sloučenin, jako prevence proti vzniku koroze v důsledku přítomnosti nestabilního Fe (I) iontu. Různé chování mezi R, BA30 a FA30 je přiměřené vzhledem k přítomnosti rozpustných solí v popelu, a to KCl a K_2SO_4 , které byly jasně identifikovány v FA, ale nelze jejich přítomnost vyloučit také v BA. Ty pak způsobují srážení sádry a portlanditu během prvních fází hydratace.

Bylo zjištěno, že malty obsahující 5 % hmotnostních popílku mají stejné pevnosti v tlaku jako vzorky referenční. Naopak s rostoucím množstvím popela pevnosti postupně klesaly. Dalo by se říci, že maximální množství popela, které by mohlo být použito jako náhrada cementu je cca 5 %. Zatímco větší množství nevede ke zlepšení mechanických vlastností malt. Zároveň údaje získané z absorpčních testů vody jsou v souladu s pevnostmi v tlaku hydratovaných malt. Nasákavost je nižší u vzorků vykazujících vyšší pevnosti.

4.3 Využití popílků z biomasy v keramice

V praxi nemohou být popílký vznikající v procesu zplyňování přímo použity do cementu a betonu bez jejich předúpravy. V důsledku toho, dochází ke zvyšování ekonomických nároků na předúpravu. Je tedy snahou najít možnost využití těchto popílků bez tohoto kroku. V mnoha zemích, vzhledem k rostoucím cenám surovin, dochází k rozvoji využití alternativních surovin. Zároveň se tím sníží spotřeba přírodních surovin. Využití druhotných surovin se uplatňuje ve velké míře ve stavebnictví. Ukázalo se, že strusky a popílký, pokud jsou správně zpracované, mohou být využity do stavebních materiálů se stejnými konstrukčními vlastnostmi

jako při použití primárních zdrojů. Studie využitelnosti popílku z procesu zplyňování biomasy je však velmi omezená.

Pálené cihly jsou obvykle vyrobeny z hlíny, ostřiva a malého množství organických materiálů, jako jsou např. piliny. V procesu vypalování dochází k vyhořívání organických látek, které dávají cihlám požadovanou pórovitost. Pro zlepšení konečných vlastností se jako inertní příměsi do cihel mohou přidávat drčené cihly či popílek jako ostřivo. V rámci tohoto výzkumu byl popílek používán jako zdroj organické látky i jako inertní příměs. Popílek ve funkci inertní příměsi umožní ve fázi slinování vyrábět porézní hmoty.

Účinky přidavku popílků při výrobě cihel:

- Docházelo k významnému zvýšení záměsové vody potřebné pro vytlačení těsta z vytvářecího ústí.
- Cihly vykazovaly mírné smrštění při vysušování.
- Vysoké snížení pevnosti v ohybu (Dry Bending Strength - DBS). DBS těchto směsí byla ovšem dostatečná pro běžnou manipulovatelnost s cihlami, kdy se vyžaduje minimální pevnost 4,0 N/mm².
- Značně se zvyšovala absorpce vody spojená s vyšší pórovitostí. Došlo k podstatnému snížení objemové hmotnosti keramických těles ve srovnání s keramickými střepy bez obsahu popílku.
- Ve všech případech docházelo k lineárnímu smrštění se zvyšující se teplotou.
- S přibývajícím množstvím popele docházelo ke snížení pevnosti v tahu ohybem. Nadměrné snížení je pravděpodobně způsobeno důsledkem vyšší porozity cihel.
- U všech cihel byla pozorována závada černého jádra. Přítomnost organických látek může způsobit problémy během vypalovacích procesů, které se projevují vznikem těchto černých jader. Především se jedná o přítomnost uhlí, které není během vypalovacího procesu zcela spáleno.

Ze všech zmíněných účinků je nejdůležitější pevnost v tahu ohybem. Tyto pevnosti jsou důležitým faktorem pro všechny stavební prvky. Testované kompozice nejsou vhodné pro výrobu lícových cihel. Tato studie také ukazuje, že pevnost v ohybu mohla být ovlivněna teplotou slinování ve studovaném rozsahu.

4.4 Využití popílků z biomasy při zpevnování plání

V posledních letech se využití pevné biomasy při výrobě tepla a elektřiny stále zvyšuje, především v Rakousku a Evropské unii. To zároveň vede k silnému nárůstu zbytků vznikajících po spalování, tj. popelů. S tím souvisí i narůstající náklady na jejich skládkování. Popely ze spalování dřevní biomasy obsahují významné množství oxidu vápenatého. Proto se nahrazení páleného vápna jako pojiva pro stabilizaci půd popelem ze spalování dřevní biomasy zdá být jako rozumný způsob jeho využití.

3. Závěr

Budoucnost použití dřevních popelů, jakožto i ostatních popelů z biomasy je zatím stále nejistá. Nejlépe ověřenými způsoby použití je kompostování a následná úprava půd. Další použití ve stavebnictví je teprve na začátku. Bude nutné věnovat této problematice další výzkumy, aby mohl být tento vedlejší energetický produkt plně zařazen do produkce po bok klasickému popílku a strusce. Dnešní trend přechodu na fluidní popílek nahrává použití právě dalších alternativních surovin.

Poděkování

Příspěvek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

Literatura

- [1] SVOBODA, L a kolektiv, Stavební hmoty, JAGA GROUP, s.r.o. Bratislava 2005, ISBN 80-8076-007-1.
- [2] ŠIMKOVÁ L., Možnosti využití popele z dřevní biomasy, Brno, 2006. 83s., Diplomová práce. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta, Ústav lesnické a dřevařské techniky
- [3] ČSN EN 450-1. Popílek do betonu: Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody. Český normalizační institut, 2008.
- [4] MEDVECOVÁ, J., MUŽÍK, P., Fluidní popílek z tepelné elektrárny Hodonín, příspěvek na konferenci Recycling 2004, ISBN 80-214-2583-0, VUT v Brně, Brno, 2004
- [5] SOUČEK, J.; ŠPULÁK, O. Dřevěný popel – odpad, nebo cenná surovina?. Lesnická práce, 2006, c. 1. s. 16-17.
- [6] LINHART, P. a kol. Nové technologie pro využití biomasy. Pardubice: Teplárenské sdružení, 1999.
- [7] RICHARDSON, J. et al. Bioenergy from Sustainable Forestry, Guiding Principles and Practise. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2002. 344 p.
- [8] JEVIČ, P., ŠEDIVÁ, Z. Tuhá paliva na bázi biomasy - standardizace pevných biopaliv v Evrope a tvorba norem pro pevná biopaliva. Praha: VÚZT, 2000. 27 s.
- [9] SIMANOV, V. Energetické využívání dříví: možné způsoby energetického využívání těžebního odpadu a dalších opomíjených zdrojů dříví. 2. vyd. Olomouc : Terrapolis, 1995. 115 s. :
- [10] MISRA, M. K.; RAGLLAND, K. W.; BAKER, A. J. Wood Ash Composition As a Function of Furnace Temperature. Biomass and Bioenergy, 1993, no. 2, p. 103-116.

- [11] VOLNÁ, Z. Chování těžkých kovů během spalování tuhých a kapalných paliv. Autoreferát k disertační práci doktorského studia. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2005. 32 s. ISBN 80-248-0942-7
- [12] FERNÁNDEZ-PEREIRA, J.A. DE LA CASA, GÓMEZ-BAREA, A., ARROYO, F., LEIVA, C. and LUNA, Y. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, vol. 90, 2011, 220-232
- [13] MASCHIO, S., TONELLO, G., PIANI, P. and FURLANI, E. Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. *Chemosphere*, vol. 85, 2011, 666-671
- [14] WANG, S. Compressive strengths of mortar cubes from hydrated lime with cofired biomass fly ashes. *Construction and Building Materials*, vol. 50, 2014, 414-420.
- [15] BERRA, M., MANGIALARDI, T. and PAOLINI, A., E. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 76, 2015, 286-296
- [16] SHUANGZHEN, W. and BAXTER, L. Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. *Fuel Processing Technology*, vol. 88, 2007, 1165–1170.
- [17] RAJAMA, R., BALL, R. J., TARELHO, L. A. C., ALLEN, G. C., LABRINCHA, J. A. and FERREIRA, V. M. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* vol. 172, 2009, 1049–1060
- [18] TKACZEWSKA, E., MRÓZ, R. and LOJ, G. Coal–biomass fly ashes for cement production of CEM

Kontakt

Ing. Eva TŮMOVÁ, tel: 00420 541 147 522, e-mail: tumova.e@fce.vutbr.cz, Centrum AdMaS, FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

MODELOVÁNÍ EFEKTU TEMPEROVÁNÍ NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI POPBETONŮ

MODELLING OF IMPACT OF HEAT CURING ON MECHANICAL PROPERTIES OF FLY-ASH CONCRETE MIXTURES

**Tomáš Váchal, Rostislav Šulc, František Škvára,
Pavel Svoboda**

ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Katedra technologie staveb
a VŠCHT Praha, Ústav skla a keramiky

Anotace:

V příspěvku jsou popsány závislosti vývoje pevností POPbetonu na době temperování a množství dodaného tepla. Byl sestaven predikativní model, který popisuje závislost dodaného množství tepla v čase na výsledné vlastnosti POPbetonu.

Annotation:

This paper describes the dependence of development of compressive strength of POPbeton on the time and temperature of heat curing. It was assembled predictive model which describes the dependence of the supplied heat energy over time on the resulting characteristics of POPbeton.

Klíčová slova: úletový popílek, teplota, temperování, závislost

Keywords: fly-ash, temperature, heat curing, dependence

1. Úvod

V tomto příspěvku bude použito postupu aktivace popílku temperováním popsaným Šulcem a Svobodou [1] a Váchalem a Svobodou [2]. Postup přípravy vzorků, výroby a zpracování betonové směsi byl převzat a je používán jako standardní postup výroby alkalicky aktivovaných směsí POPbeton®. V tomto příspěvku bude popsána závislost temperování na výsledné mechanické vlastnosti směsi. Aktivaci úletového popílku bude provedena pomocí temperování. U betonové směsi bude použit popílek o velikosti středního zrna ověřený při pokusech s mletím Šulcem a Svobodou [3].

2. Výroba vzorků

Pro porovnávací zkoušky byl použit popílek z teplárny v Opatovicích, který je používán v programu POPbetonu® jako standardní pojivo. Jako plnivo bylo použito kamenivo ze tří frakcí (0/4 Dobříň, 4/8 Zbraslav a 8/16 Zbraslav). Aktivátorem popílku bylo vodní sklo sodné a hydroxid sodný. Byla vyrobena zkušební tělesa pro různé způsoby přípravy ve dvou různých záměsích. Vytvořená záměs byla plněna do forem a vibrována po dobu 1 min. Měření pevností bylo prováděno na tělesech 100 x 100 x 100 mm v hydraulickém lisu. Pro zkoušení závislosti temperování v čerstvém POPbetonu byly navrženy série s konstantním množstvím reologické vody odpovídající vodnímu součiniteli 0,406. Metoda temperování byla převzata od Váchala, Šulce a Svobody [4].

2.1. Příprava betonové směsi a zkoušení vzorků a složek směsi

Byla vyrobena zkušební tělesa pro různé způsoby přípravy ve dvou různých záměsích. Varianta „cyklus 24 h“: vzorky byly připraveny jak pomocí temperování (80°C, 60°C a 40°C po dobu 24 hod.), tak netemperované tvrdnutí (při 20°C „za studena“). Na vzorcích byla měřena tlaková pevnost po 7, 14, 28 a 60 dnech. Vliv teploty na průběh alkalické aktivace POPbetonu je znázorněn na Graf 1.

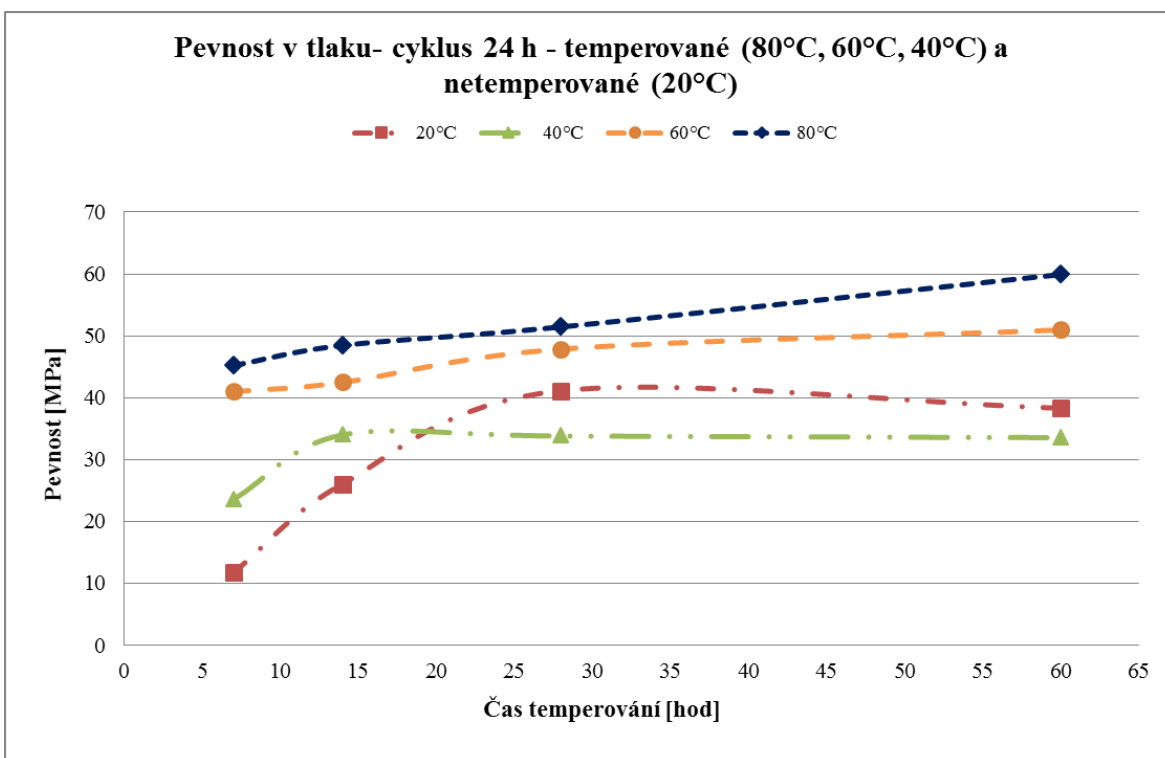
Další variantou bylo „stálé temperování“: vzorky byly připraveny pouze pomocí temperování (80°C, 60°C a 40°C). Doby temperování byly 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72, 96 hodin a 7 dní. Na vzorcích byla okamžitě po skončení temperování a odformování zkušebních těles měřena tlaková pevnost. Hodnoty pevností zkušebních vzorků v závislosti na době temperování pro různé teploty ukazuje Graf 2.

3. Hypotéza

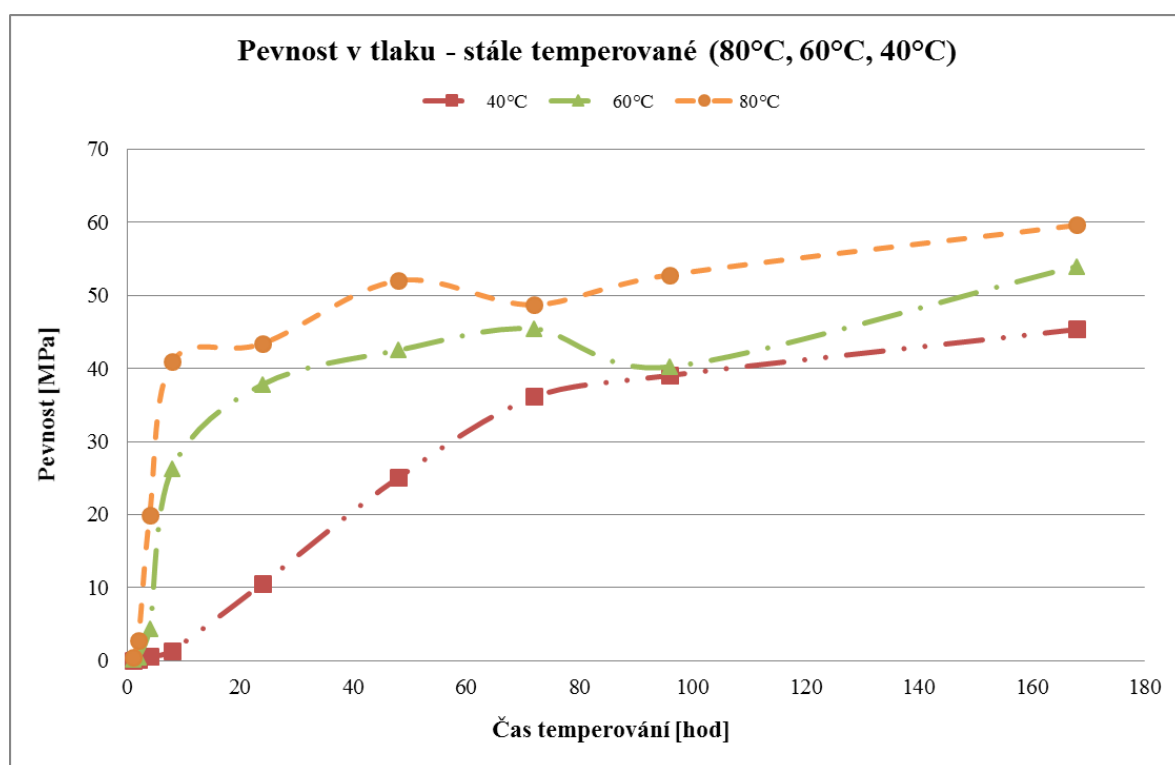
Doba a teplota temperování má přímý vliv na finální pevnosti vzorků. Vzorky použité pro zkoušku byly o rozměrech 100x100x100 mm. Na těchto vzorcích byla provedena modelace vlivu doby a teploty temperování. Vzorky byly ukládány do sušárny, která byla nahřata na příslušnou teplotu, z tohoto lze předpokládat, že energie při temperování ovlivňuje tělesa v celém objemu.

U vzorků, které byly provedeny v „cyklus 24 h“ nebyla sledována závislost pevnosti na teplotě temperování, neboť čas temperování byl fixní. Lze předpokládat, že fixováním času temperování pouze na 24 hodin a následnému ukončení temperování nemuselo dojít ke stejnosměrnému výsledku vlivu temperování při různých teplotách.

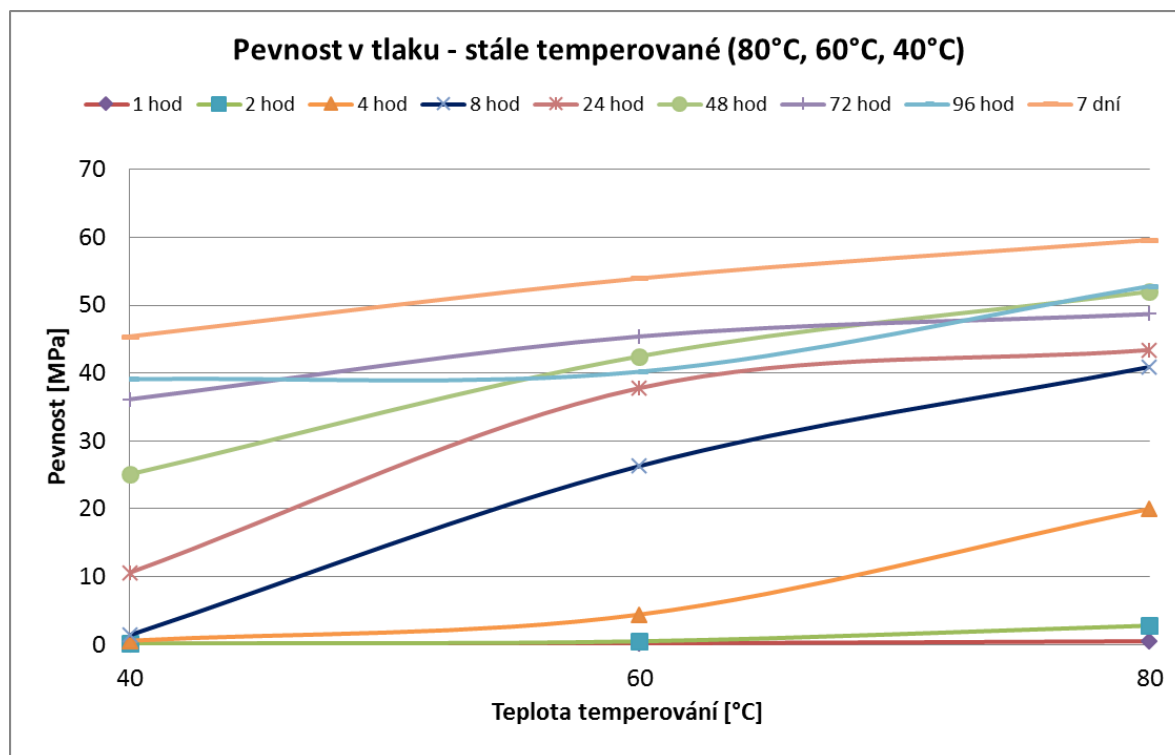
U vzorků, které byly provedeny „stálé temperování“ byla sledována závislost pevnosti na teplotě a času temperování, neboť čas temperování byl konstantní a tělesa byla po celou dobu temperována. Lze předpokládat, že nefixováním času muselo dojít ke stejnosměrnému výsledku temperování při různých teplotách. Výsledek pevností bude tedy více homogenní než u varianty cyklu 24 hodin.



Graf 1.: Pevnost v tlaku - cyklus 24 h (závislost v čase)



Graf 2.: Pevnost v tlaku - stálé temperování (závislost v čase)



Graf 3.: Pevnost v tlaku - stálé temperování (závislost na teplotě)

U vzorků „cyklus 24 h“ byl pozorován jev, že po ukončení temperování a následném uložení vzorků bez temperování nedochází ke stejnému náběhu pevností. Vzorky temperované při nízkých teplotách vykazují výrazně nižší konečné pevnosti po 60 dnech než vzorky temperované při vyšších teplotách. Z tohoto důvodu nebude provedeno modelování vlivu teploty a času temperování.

U vzorků „stálé temperování“ byl zaznamenán jev lineárního náběhu pevností viz Graf 3. Z tohoto důvodu bude provedena modelace vlivu teploty a času temperování v tomto případě.

4. Modelace

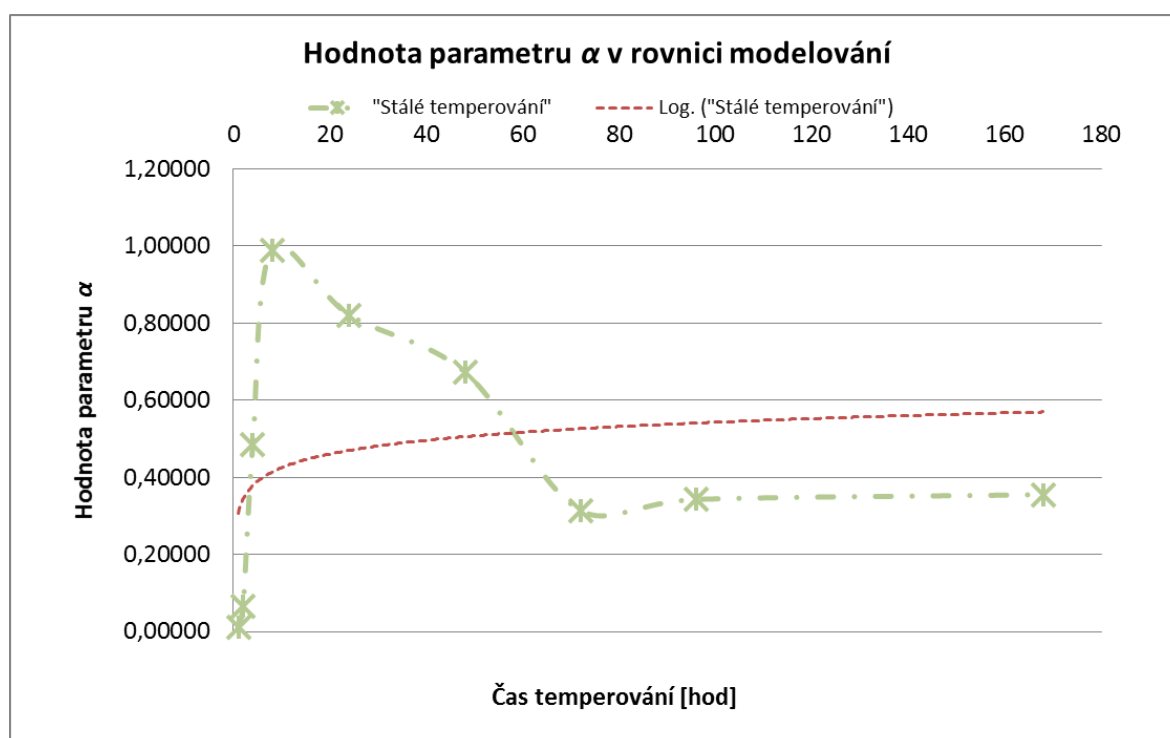
Modelace vlivu byla provedena pro variantu „stálé temperování“, u které nebyl fixován čas temperování a tělesa byla kontinuálně temperována, než byla provedena zkouška pevnosti. U těchto těles byla zjištěna závislost finálních pevností na době a teplotě temperování. Dle provedených zkoušek lze zjistit závislost (výsledná pevnost v MPa), která lze vyjádřit parametricky pomocí lineární rovnice v obecném tvaru $f(x)$ (1), kde koeficienty α a β jsou závislé na čase temperování (hodiny) a proměnná T je teplota temperování ($^{\circ}\text{C}$).

$$f(T) = \alpha \cdot T + \beta \quad (1)$$

4.1. Modelace vlivu - „stálé temperování“

U těchto těles byla zjištěna závislost lineární, kde hodnota parametru α je osciluje mezi hodnotami 0,01 až 0,9875 a se vzrůstající časem se ustaluje na hodnotě 0,35. Graf hodnot parametru α je zobrazen v Graf 3. Závislost parametru α je logaritmická, která lze vyjádřit parametricky pomocí logaritmické rovnice v obecném tvaru $\alpha(t)$ (2), kde koeficienty η a q jsou konstanty a proměnná t je čas temperování (hodiny). Průměrná hodnota parametru α je znázorněna na Graf 4.

$$\alpha(t) = \eta \cdot \ln(t) + q \quad (2)$$



Graf 4.: Hodnoty parametru α v rovnici modelování

5. Závěr

Z výše uvedeného modelování vlivu teploty a času temperování na výsledné pevnosti těles vyplývá, že je prokázána závislost, která lze vyjádřit lineární rovnicí, kde parametry α a β jsou závislé na čase temperování a proměnná T je teplota temperování. Parametr α má logaritmickou závislost a její proměnná t je čas temperování.

Je třeba prověřit navržené rovnice a výpočet parametrů podrobnějším výpočtem a provedením většího množství vzorků a rozdílných teplot. Na základě těchto ověření bude možné vyslovit závěry o navržené modelaci vlivu teploty a času temperování na pevnosti směsí POPbetonu.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci grantu SGS13/164/OHK1/3T/11 „Kompozitní materiály na bázi ternárních pojiv“.

Tento příspěvek vznikl v rámci grantu GAČR 104/12/0102 „Alumosilikátové polymerní pěny“.

Literatura

- [1] ŠULC, R. – SVOBODA, P.: Activation of fly ash binder in POPbeton without heating. In XI. Konference – Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky. Telč, VUSTAH. 2007. p. 116 - 119. ISBN 978-80-239-9347-9.
- [2] VÁCHAL, T. – SVOBODA, P.: Vliv teploty a času temperování na geopolymerní reakci u popbetonů. In XVI. Mezinárodní konference – Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky. Telč, VUSTAH. 2012. p. 79 – 82. ISBN 978-80-87397-11-4.
- [3] ŠULC, R. – SVOBODA, P.: Alkalická aktivace mletého úletového popílku. In XIII. Konference – Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky. Telč, VUSTAH. 2009. p. 315 - 318. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [4] VÁCHAL, T. – ŠULC, R. – SVOBODA, P.: Application of alkali activated fly ash in civil engineering. In 19. Betonářské dny. Hradec Králové, ČSS. 2012. p. 249 – 253. ISBN 978-80-87158-32-6.

Kontakt

Ing. Tomáš VÁCHAL, Arquitecto Técnico, tel: 00420 224 354 520, e-mail: tomas.vachal@fsv.cvut.cz, Katedra technologie staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

Ing. Rostislav ŠULC, Ph.D., tel: 00420 224 354 658, e-mail: rostislav.sulc@fsv.cvut.cz, Katedra technologie staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

Doc. RNDr. František ŠKVÁRA, DrSc., tel: 00420 220 443 808, e-mail: frantisek.skvara@vscht.cz, Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 29 Praha 6.

Doc. Ing. Pavel SVOBODA, CSc., tel: 00420 224 354 591, e-mail: pavel.svoboda@fsv.cvut.cz, Katedra technologie staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverří 95, Brno

MOŽNOSTI VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ VE VÝROBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

USAGE POSSIBILITIES OF ENERGY BY-PRODUCTS IN THE MANUFACTURE OF REFRACTORY MATERIALS

**Lucie Vodová, Pavel Kovář, Karel Lang, Lukáš Tvrdík,
Radomír Sokolář**

P-D Refractories CZ a.s.,
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební

Anotace:

V článku jsou popsány dosavadní zkušenosti s využitím vedlejších energetických produktů a další potenciální možnosti jejich aplikace ve výrobním programu firmy P-D Refractories CZ a.s., která patří k významným producentům žárovzdorného zboží. Zavedení alternativních surovin do výrobního procesu znamená úsporu surovinových nákladů a je to vhodné i z hlediska ekologického.

Annotation:

The article describes the application of energy by-products in the production of refractory materials in P-D Refractories CZ a.s. This company is one of the major producers of refractory products. There are also described potential possibilities of further application of energy by-products. The usage of secondary raw materials means a substantial reduction in raw material costs.

Klíčová slova: vedlejší energetické produkty, popílek, fluidní popílek, žárovzdorné materiály

Keywords: energy by-products, fly ash, fluidized fly ash (class C fly ash), refractory materials

1. Úvod

Úletový popílek z vysokoteplotního spalování bývá nejčastěji zmiňovaným vedlejším energetickým produktem používaným ve stavebnictví. Popílek se dnes už zcela běžně používá pro výrobu pórobetonu, směsných cementů, jako příměs do betonů a malt, podkladních vrstev vozovek, umělého kameniva, či jako výplňový materiál po těžbě nerostných surovin. Bylo publikováno mnoho prací na téma využití popílku pro výrobu geopolymérů. [4]

V oblasti keramiky se vysokoteplotní popílek přidává jako lehčivo a ostřívo v cihlářství, bylo publikováno mnoho studií o možnostech použití popílku v keramických obkládových prvcích. [1], [2]

Co se týče popílku fluidního, díky jeho odlišnému chemickému a mineralogickému složení a hydraulickým vlastnostem se výzkum zaměřuje především na oblast výroby nepálených staviv (betony a geopolymery, v menším množství se jedná o aplikaci v silničním stavitelství). [3], [4]

Prací zabývajících se použitím fluidního popílku v keramice obecně je malé množství. Fluidní popílek může ve střepech sloužit jako ostřívo a lehčivo v cihlářské výrobě. Bylo dokázáno v experimentálních pracích, že přídavek 20 % popílku do cihlářské zeminy má za následek nárůst pórovitosti až 20 %. Byly prováděny experimenty, kdy byly popílky vysokoteplotní i fluidní aplikovány jako základní surovina pro výrobu keramických obkládových prvků. [2]

Článek shrnuje dosavadní zkušenosti s využitím vedlejších energetických produktů, konkrétně se jedná o vysokoteplotní elektrárenský popílek a škváru ze zplyňování uhlí. Aplikovány byly v tepelně izolačních kamenech, kde částečně, nebo i zcela nahrazují cenově náročnější lehčiva (mikrosféry, expandovaný perlit).

Dále jsou popsány další potenciální možnosti aplikace vedlejších energetických produktů ve výrobním programu firmy P-D Refractories CZ a.s. Zavedení vhodných alternativních surovin do výrobního procesu znamená snížení surovinových nákladů. Současně neopomíjeme hledisko ekologické. Zdroje přírodních surovin nejsou nevyčerpatelné a druhotné suroviny mohou částečně tyto přírodní suroviny nahradit.

2. Zkušenosti s aplikací VEP v tepelně izolačních žáromateriálech

Oddělení technologického rozvoje a vývoje společnosti P-D Refractories CZ a.s. se již zabývalo možností využití odpadních surovin z vysokoteplotního spalování a strusky ze zplyňování uhlí při výrobě tepelně izolačních lehčených žárovzdorných tvarovek. Tepelně izolační žáromateriály jsou aplikovány především v pecních agregátech. Požadavky na tyto materiály jsou kladeny nejen z hlediska tepelných vodivostí, ale i mechanických a žárových vlastností.

Základním parametrem u izolačních materiálů je objemová hmotnost a klasifikační teplota. Dalšími parametry jsou pevnost v tlaku, tepelná vodivost, teplotní roztažnost, odolnost vůči změnám teplot, abraze, únosnost v žáru a odolnost proti korozi.

Úspěšná aplikace nezávisí pouze na uvedených vlastnostech, ale také na mnoha parametrech vyskytujících se v pecním agregátu. Záleží na typu agregátu, umístění materiálu v peci, velikosti statického zatížení (materiály s pevností nad 6 MPa jsou považovány za konstrukčně izolační), na složení atmosféry v pecním agregátu a dalších.

Nejdůležitější vlastností je klasifikační teplota, která je ovlivněna i atmosférou v pecním agregátu a měla by být o 50-200 °C vyšší než je teplota použití. Z hlediska atmosféry je nutné zohlednit, zda jde o atmosféru redukční nebo oxidační, jaký je obsah alkalických par a obsah H₂ v pecní atmosféře.

2.1 Odzkoušení odpadních surovin z tepelných elektráren

Byly navrženy čtyři základní receptury - s lehčeným šamotovým ostřivem, keramzitem a odpadními surovinami struskou, popílkem. Objemová hmotnost byla korigována přidávkou cenosfér. Jednotlivá ostřiva byla odzkoušena pro objemovou hmotnost tvarovek 900 kg.m⁻³, 1100 kg.m⁻³ a 1200 kg.m⁻³. Pojivou složku v recepturách tvoří žárovzdorný jíel B1 ze Skalné v množství 25%.

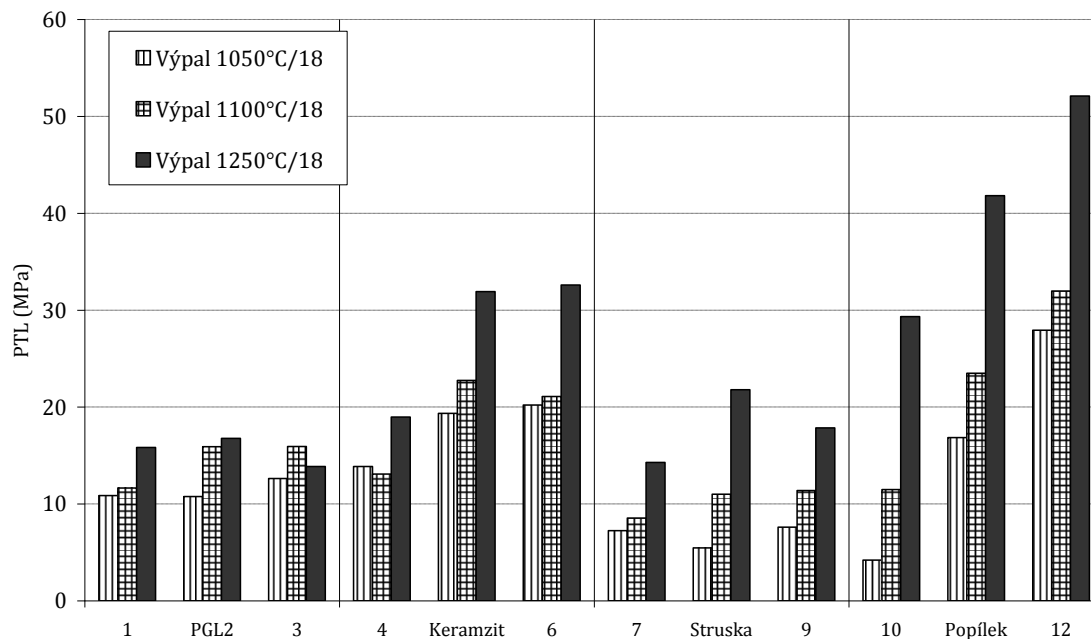
Popílek a struska byly použity z tepelné elektrárny v Opatovicích nad Labem, kde používají pouze jeden druh mosteckého uhlí. Proto chemismus těchto surovin není příliš kolísavý.

Pro přípravu vzorků byla zvolena technologie lisování z polosuché směsi bez vyhořívajících přísad.

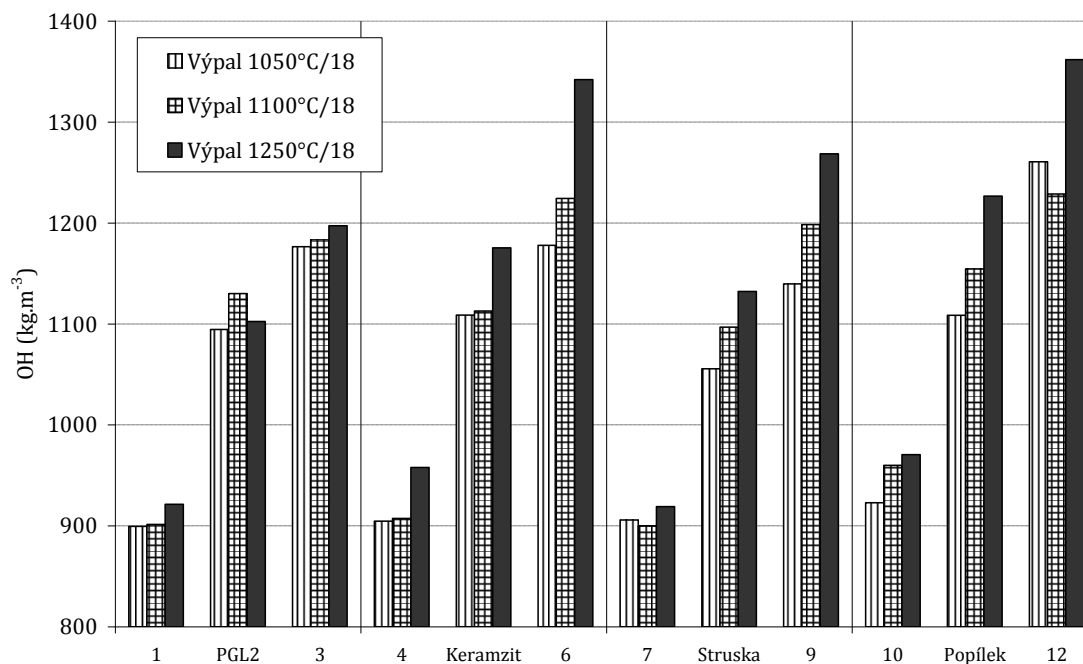
Tabulka 1.: Složení surovinových směsí

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PGL 0,5-1		10	20									
PGL 1-3	30	30	30									
KER 0-1					10	20						
KER 0-4				45	45	45						
Struska							45	55	65			
Popílek										25	35	45
Mikrosféry	45	35	25	30	20	10	30	20	10	50	40	30
B1	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

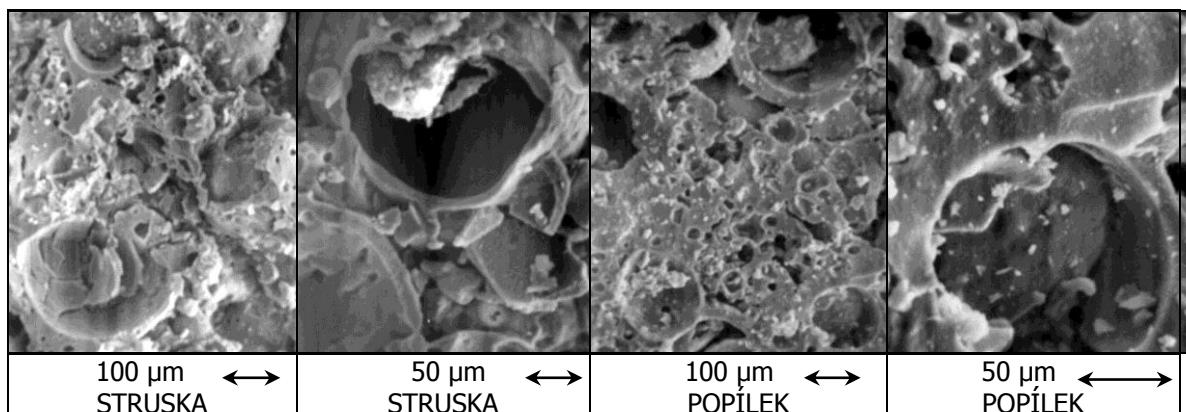
Pozn.: PGL – lehčené šamotové ostřivo; KER – keramzit drcený



Obrázek 1.: Závislost pevnosti v tlaku na složení surovinové směsi a teplotě výpalu



Obrázek 2.: Závislost objemové hmotnosti na složení surovinové směsi a teplotě výpalu



Obrázek 3.: Vnitřní struktura vzorků lehčeného šamotu s odpadním materiálem (dva snímky vlevo – struska, dva snímky vpravo – popílek) po výpalu na 1250 °C

Struska a popílek, odpadní suroviny z tepelných elektráren, jsou vhodné pro výrobu tzv. komerčního lehčeného šamotu, u kterých objemová hmotnost je nad 900 kg.m^{-3} a klasifikační teplota je pouze 1150°C . Tyto materiály jsou určeny převážně pro zadní izolaci pecních agregátů.

Použití strusky je z mnoha důvodů výhodnější, než použití popílku. Struska vykazuje lepší rozměrovou stálost v žáru, než průmyslově vyráběný keramzit, který je běžně používán do teplot 1150°C hlavně v tepelně izolačních žárobetonech. Z hlediska objemových hmotností jsou tyto suroviny srovnatelné.

Oproti průmyslově vyráběným šamotovým lehčeným ostrívům, které mají podstatně vyšší teplotu použití, vykazuje struska jako ostrivo nižší objemové hmotnosti a tím je možné i snížit množství použitých lehčiv cenosfér pro dosažení potřebné objemové hmotnosti.

U šamotového lehčeného ostríva je při vyšší objemové hmotnosti menší smrštění výpalem, což je způsobeno menším obsahem cenosfér. Lehčené šamotové ostrivo je v žáru stabilnější, než cenoféry. Při porovnání strusky a keramzitu (pro jednotlivé objemové hmotnosti bylo přidáno stejné množství ostríva) vykazuje struska menší délkové změny výpalem, než keramzit. Keramzit při výpalu na 1250°C vykazoval větší smrštění a na tvarovkách bylo již patrné tavení keramzitu v žáru. Největší smrštění výpalem při použití popílku je dáno jeho jemností a podstatně větším přídavkem cenosfér pro dosažení objemové hmotnosti, které mají větší obsah alkálií. Z níže zjištěných vlastností lze sestavit řadu stálosti použitých materiálu v žáru od nejlepších po nejhorší: šamotové lehčené ostrivo – cenoféry - struska – keramzit - popílek.

2.2 Odzkoušení škváry ze zplyňování uhlí

V další etapě byly vyrobeny surovinové směsi, kde byl zjišťován vliv různých typů jílové vazby. Použitou druhotnou surovinou byla škvára ze zplyňování uhlí.

V první části experimentálních prací se surovinové směsi se skládaly vždy ze 75 % škváry a 25 % vazby. Použitými jíly byly tyto následující: HC/N, HC/R, B1, BNV/B1, Wp, 1574S a kaolín SIa.

Po výpalu na 1070°C dosahují nejvyššího smrštění vzorky s kaolínem SIa, tyto vzorky také vykazovaly nejvyšší ztrátu žháním. Pevnosti v tlaku byly velmi nízké u všech zkoušených receptur a to pod hranicí 1 MPa, z důvodu použitého nízkého tlaku lisovacího. Dalším důvodem byl fakt, že vzorky po výpalu byly porušené, docházelo k drolení hran a rohů. Objemová hmotnost vypálených vzorků se pohybovala v rozmezí 870 – 920 kg.m⁻³.

Ve druhé části experimentů byly vyrobeny vzorky na bázi jílu B1, nebo směsi BNV/B1 a lehčiv. Lehčivem byl keramzit a škvára, v některých vzorcích byly použity mikrosféry a expandovaný perlit. Vzorky byly vypalovány při teplotě 1070 °C.

Tabulka 2.: Složení surovinových směsí

	Vazba	Lehčivo 1	Lehčivo 2	Lehčivo 3
SL11-1	25 % B1	60 % keramzit	5 % mikrosféry	10 % EP
SL11-2	30 % BNV/B1	70 % škvára		
SL11-3	40 % BNV/B1	60 % škvára		
SL11-4	25 % B1	60 % keramzit	5 % mikrosféry	10 % škvára
SL11-5	40% BNV/B1	25 % keramzit	5 % mikrosféry	10 % škvára

U vzorků SL11-2 a SL11-3 docházelo ke tvorbě černých jader, množství škváry 60, resp. 70 % je příliš vysoké. Také tyto vzorky dosahovaly sice vyšších objemových hmotností, ale zároveň nejnižších pevností v tlaku (pevnost v tlaku nepříznivě ovlivňuje vznikající černé jádro).



Obrázek 4.: Detail černého jádra

Při přidavku škváry 10 % (receptury SL11-4 a SL11-5) černé jádro nevzniká, škvára zcela vyhoří. Materiál po výpalu vykazuje příznivý poměr objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku.

Tabulka 3.: Složení surovinových směsí

	OH [kg.m ⁻³]	f _c [MPa]	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
SL11-1	1100	10,1	0,291
SL11-2	1130	2,9	0,332
SL11-3	1150	3,2	0,334
SL11-4	1090	8,7	0,355
SL11-5	1100	8,8	0,375

2.3 Odzkoušení fluidního popílku

V současné době probíhají experimenty s použitím fluidního popílku z tepelné elektrárny Tisová. Fluidní popílek byl použit jako náhrada mikrosfér a části jílové vazby pro výrobu tzv. komerčního lehčeného šamotu (objemová hmotnost nad 900 kg.m⁻³ a klasifikační teplotou max. 1150°C). Bylo dosaženo objemové hmotnosti a pevnosti srovnatelné s parametry stávajících výrobků.

Výzkumné práce nadále pokračují a zaměřují se na optimalizaci množství popílku v recepturách pro více typů lehčených tepelně izolačních kamenů.

3. Potenciální možnosti aplikace VEP ve výrobě žáromateriálů

Co se týče výroby žárovzdorných materiálů, spektrum výrobků a tím pádem i oblasti aplikace těchto materiálů jsou velmi široké. Výsledky doposud provedených experimentálních prací dokazují, že VEP (konkrétně tedy vysokoteplotní popílek, fluidní popílek, struska, škvára za zplyňování uhlí) jsou využitelné pro výrobu tzv. komerčních lehčených šamotů.

Oblast potenciálního využití je ovšem mnohonásobně širší. VEP je možné aplikovat jako náhradu přírodních surovin ve stávajících recepturách. Týká se to především těchto skupin výrobků:

- Lehčené tepelně izolační a konstrukčně izolační šamoty
- Tržní šamoty
- Kamnářské šamotové kameny
- Žárovzdorné malty a tmely
- Žárobetony

Přestože firma P-D Refractories CZ a.s. se zaměřuje na výrobu žárovzdorných materiálů, ve výhledu do budoucnosti je možné rozšíření sortimentu i do oblasti nepálených staviv. Je zajisté obtížné predikovat směřování průmyslu a trhu v oblasti výroby žárovzdorných materiálů, nicméně je nutná připravenost na různé budoucí alternativy. Navíc současná celosvětová politicko-ekonomická situace napomáhá pokračovat v trendu využívání druhotných surovin. Z hlediska ekologického je potřebné uvažovat o využívání odpadních surovin, neboť zdroje

přírodních surovin nejsou nevyčerpatelné a jejich částečná náhrada surovinami druhotnými je přínosem pro životní prostředí.

Výzkum a vývoj v této oblasti je podporován v rámci státního rozpočtu i různými granty evropskými. V souvislosti s dotacemi výzkumných projektů je výhodné spolupracovat s univerzitami a spolupodílet se na výzkumu a vývoji.

Nicméně je třeba pohlížet i do vzdálenější budoucnosti z hlediska uvažovaných investic. Zavedení např. popílku do výrobního procesu fy P-D Refractories CZ a.s. zahrnuje ovšem investice do technologického vybavení. Týká se to především zásobních sil a vybudování nové mísírnny hmot. Zpočátku patrně nebudou objemy výroby příliš významné, avšak vhodně zvoleným množstvím druhotné suroviny dochází k úsporám surovinových nákladů, což je z dlouhodobého hlediska výhodné.

Možnosti využití VEP v souladu se stávajícími možnostmi firmy:

- Firma disponuje se zásobou nadložních a podložních jíílů a písků z těžby jíílů; v kombinaci s popílkem je lze využít pro výrobu malt a tmelů žárovzdorných, ale je možno se zabývat i materiály nežárovzdornými – suché maltové a omítkové směsi
- Diskutovaná je investice do linky na expandaci perlitu – výroba lehčených žárovzdorných tvarovek na bázi perlitu a popílku; použitím perlitu v kombinaci s popílkem je možno vyrábět suché omítkové směsi ve variantě tepelně izolační
- Potenciální varianta kalcinace jíílů – vzniklý metalupek mísením s popílkem a následné alkalické aktivaci reaguje za vzniku geopolymerních struktur

4. Závěr

Výsledky experimentálních prací dokazují, že vedlejší energetické produkty jsou využitelné i pro výrobu žáromateriálů. Popílký, struska či škvára jsou aplikovatelné jako lehčivo a ostřivo pro lehčené šamoty.

Výzkumné práce oddělení technologického rozvoje a vývoje firmy P-D Refractories CZ a.s. se budou nadále zabývat využitím VEP jednak ve stávající produkci, ale budou rozšířeny i do oblasti např. nepálených staviv.

Literatura

[1] SOKOLÁŘ, R.; SMETANOVÁ, L: Dry pressed ceramic tiles based on fly ash-clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasium triphosphate addition. [online] 2009 [cit 2015-04-01] Ceramics International vol 36, p. 215-221. Dostupné

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209002983>>

[2] SOKOLÁŘ, R.; VODOVÁ, L.: The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly-ash clay body. [online] 2011 [cit 2015-

04-01] Ceramics International vol 37, p. 2879-2885. Dostupné z <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211003774>>

[3] SUMER, M.: Compressive strength and sulfate resistance properties of concretes containing class F and class C fly ashes. [online] 2012 [cit 2015-04-02] Construction and Building Materials vol 34, p. 531-535. Dostupné z <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812001006>>

[4] TEMUJIN, J.; RICKARD, W.; RIESSEN, A VAN: Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications. [online] 2013 [cit 2015-04-02] Advanced Powder Technology vol 34, p. 1001-1006. Dostupné z <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512001357>>

Kontakt

Ing. Lucie VODOVÁ, tel. 00420 516 493 215, email: vodova@mslz.cz,
P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 67963, Velké Opatovice.

Ing. Pavel KOVÁŘ, Ph.D., tel. 00420 516 493 770, email: kovar@mslz.cz,
P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 67963, Velké Opatovice.

Ing. Karel LANG, CSc., tel. 00420 516 493 202, email: lang@mslz.cz,
P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 67963, Velké Opatovice.

Ing. Lukáš TVRDÍK, tel. 00420 516 493 361, email: tvrdik@mslz.cz,
P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 67963, Velké Opatovice.

doc. Ing. Radomír ŠOKOLÁŘ, Ph.D., tel: 00420 541 147 510, e-mail:
sokolar.r@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, FAST VUT
v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

CERTIFIKACE STAVEBNÍCH VÝROBKŮ Z VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ

CERTIFICATION OF COAL AND BIOMASS COMBUSTION PRODUCTS AS CONSTRUCTION PRODUCTS

Renata Zárubová, Radoslav Záruba

Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s.,
ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

Anotace:

Předmětem příspěvku je certifikace stavebních výrobků z vedlejších energetických produktů po spalování uhlí a biomasy a praktické zkušenosti s využíváním těchto výrobků.

Annotation:

Object of report is the certification of coal and biomass combustion products as construction products and best practice with utilization of combustion products.

Klíčová slova: Produkty po spalování, certifikace, rekultivace

Keywords: coal and biomass combustion products, certification, reclamation of landscape

1. Úvod

S produkty po spalování uhlí a biomasy může být nakládáno jako s odpady a při splnění určitých podmínek jako s certifikovaným stavebním výrobkem.

V případě, že je s vedlejšími energetickými produkty po spalování uhlí a biomasy (VEP) nakládáno jako s odpady, vztahují se na ně ustanovení zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, včetně prováděcích vyhlášek. Na odpady se nevztahuje Nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006, o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, nazývané také REACH. [1,2]

Pokud se producent rozhodne pro certifikovaný stavební výrobek dle zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů, je povinen plnit též ustanovení REACH, která se vztahují na výrobu, uvádění na trh nebo používání látek samotných nebo obsažených v přípravcích nebo v předmětech. [3]

V současné době je připravována novela zákona č. 22/1997 Sb., která souvisí s návrhem nového zákona o posuzování shody stanovených výrobků při jejich uvádění na trh. Tímto novým zákonem pro harmonizované výrobky bude vytvořen samostatný právní rámec pro implementaci legislativy EU v oblasti technických požadavků na výrobky. S ohledem na tuto skutečnost je nutné ze stávajícího znění zákona č. 22/1997 Sb. vyjmout ustanovení týkající se právě harmonizovaných výrobků.

2. Posuzování shody stavebních výrobků

K zákonu č. 22/1997 Sb. bylo pro stavební výrobky vydáno prováděcí nařízení vlády č. 163/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na vybrané stavební výrobky, ve znění pozdějšího předpisu a nařízení vlády č. 190/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na stavební výrobky označované CE, ve znění pozdějších předpisů, jehož platnost byla ukončena k 30. 6. 2013. K 1. 7. 2013 nabylo plné účinnosti Nařízení EP a Rady (EU) č. 305/2011, kterým se stanoví harmonizované podmínky pro uvádění stavebních výrobků na trh, označované jako CPR, které nahradilo původní nařízení vlády č. 190/2002 Sb. Nařízení vlády č. 163/2002 Sb. zůstalo nadále v platnosti. [4,5,6]

Nařízení EP a Rady (EU) č. 305/2011, se týká těch stavebních výrobků, pro které existují harmonizované technické specifikace (harmonizované normy nebo evropská technická schválení tzv. ETA). Vzhledem k tomu, že pro stavební výrobky z produktů po spalování existuje harmonizovaná technická specifikace pouze pro

použití popílku do betonu, je ve většině případů posuzování shody postupováno dle nařízení vlády č. 163/2002 Sb.

Stanovené výrobky, u kterých musí být posouzena shoda jejich vlastností s požadavky technických předpisů, jsou v příloze č. 2 k nařízení vlády č. 163/2002 Sb. rozděleny do 12 výrobních skupin dle jejich určeného použití ve stavbách. VEP se týká především skupina 9 - zvláštní materiály, výrobky, konstrukce a zařízení.

U každé výrobní skupiny jsou pro jednotlivé typy výrobků stanoveny postupy posuzování shody, které konkretizují povinnosti výrobců nebo dovozců a postup autorizovaných osob. Pokud jsou pro výrobek stanoveny určené normy a ty konkretizují základní požadavky na výrobek z hlediska jeho použití, provádí se posouzení shody s požadavky určených norem. Pokud určené normy neexistují a to je i případ výrobků z produktů po spalování uhlí a biomasy, autorizovaná osoba vydává výrobcovi nebo dovozci stavební technické osvědčení, kterým vymezí technické vlastnosti výrobku včetně jejich směrných úrovní z hlediska jeho použití a dále provádí posouzení shody s požadavky stanovenými ve stavebním technickém osvědčení. [7]

Pro zajištění jednotného postupu autorizovaných osob při posuzování shody a certifikaci stavebních výrobků uvedených v příloze č. 2 k nařízení vlády č. 163/2002 Sb. je vypracován pro každý výrobek tzv. technický návod pro činnosti autorizovaných osob při posuzování shody stavebních výrobků podle nařízení vlády č. 163/2002 Sb., ve znění nařízení vlády č. 312/2005 Sb. V technických návodech týkajících se certifikace VEP je uveden např. způsob použití výrobku ve stavbě, přehled technických předpisů vztahujících se na výrobek, požadavky na technickou dokumentaci k výrobku, vymezení sledovaných vlastností a způsob jejich posouzení.

Během procesu certifikace autorizovaná osoba posuzuje také systém řízení výroby, zda odpovídá technické dokumentaci předložené výrobcem a zda systém řízení výroby zabezpečuje, že všechny výrobky uváděné na trh splňují požadavky stanovené pro výrobek ve stavebním technickém osvědčení a dokumentaci výrobce.

3. Aktualizace technických návodů

S ohledem na změny právních předpisů a technických norem jsou technické návody každoročně aktualizovány. Zásadní změna technického návodu proběhla v roce 2013 u typu výrobku: Popílký a směsi s popílkem pro zásypy a násypy pro stavby mimo pozemních komunikací, který je určen k využití pro sanaci a tvarování terénu pro budoucí rekultivaci. Změna spočívala ve změně rozsahu sledovaných environmentálních vlastností výrobku, respektive vstupní suroviny.

V předcházejících letech byly jako rozhodné environmentální vlastnosti kromě hmotnostní aktivity ^{226}Ra a obsahu přírodních radionuklidů posuzovány výsledky ekotoxikologických testů a obsahy škodlivin v pevné matici v rozsahu vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů.

V červnu roku 2012 byly Asociací pro využití energetických produktů vydány Technické podmínky „Optimalizovaný postup při posuzování shody výrobků, které jsou cíleně používány pro sanaci a tvarování terénu pro budoucí rekultivaci území postižených antropogenní činností ve formě podkladu pro zpracování Technického návodu pro činnosti autorizovaných osob při posuzování shody stavebních výrobků podle NV č. 163/2002 Sb., ve znění NV č. 312/2005 Sb. č. TN 09.12“.

Technické podmínky vycházely ze skutečnosti, že pro výše uvedený typ výrobku lze použít pouze produkty po spalování testované a zaregistrované jako chemické látky dle REACH, u nichž byla v rámci procesu registrace již komplexně posouzena nebezpečnost z hlediska fyzikálně chemických, toxikologických a ekotoxikologických vlastností.

Technické podmínky dále podmínily využívání tohoto typu výrobku zpracováním hydrogeologického posudku osobou s odbornou způsobilostí v oboru hydrogeologie a sanační geologie pro konkrétní lokalitu, kde budou stanoveny podmínky, za kterých může být výrobek použit. Z environmentálních požadavků se jedná o vodný výluh, ekotoxicitu dle ČSN EN ISO 11348-2 Jakost vod - Stanovení inhibičního účinku vzorků vod na světelnou emisi *Vibrio fischeri* (Zkouška na luminiscenčních bakteriích) - Část 2: Metoda se sušenými bakteriemi, o hmotnostní aktivitu ^{226}Ra a obsah přírodních radionuklidů.

Základní rozsah parametrů vodného výluhu (viz tabulka 1) může zpracovatel hydrogeologického posudku upravit, případně může také upravit limitní hodnoty koncentrací škodlivin ve vodném výluhu, jestliže jejich zvýšení odpovídá podmínkám charakteristickým pro danou lokalitu [8].

V současné době každá autorizovaná osoba při posuzování shody výše uvedeného typu výrobku musí vycházet z hydrogeologického posudku, který je zpracován pro konkrétní místo jeho využívání. U výrobků, které již byly certifikovány probíhá tzv. recertifikace dle aktualizovaného technického návodu. Takto nastavená pravidla by měla zamezit zneužívání produktů po spalování pro tzv. sanace různých terénních nerovností.



Obrázek 1.: Využívání VEP v lokalitě Prunéřov

Tabulka 1.: Rozsah parametrů vodného výluhu

Sledovaný parametr	Jednotka	Limitní hodnota
pH	-	6 - 9
vodivost	mS.m ⁻¹	125
Al	µg.l ⁻¹	200
As	µg.l ⁻¹	10
B	µg.l ⁻¹	300
Ba	µg.l ⁻¹	50
Cd	µg.l ⁻¹	0,5
Co	µg.l ⁻¹	3
Cr	µg.l ⁻¹	50
Cu	µg.l ⁻¹	14
Hg	µg.l ⁻¹	0,2
Mo	µg.l ⁻¹	5
Ni	µg.l ⁻¹	20
Pb	µg.l ⁻¹	5
Sb	µg.l ⁻¹	5
Se	µg.l ⁻¹	10
Sn	µg.l ⁻¹	25

V	$\mu\text{g.l}^{-1}$	18
Zn	$\mu\text{g.l}^{-1}$	150
DOC	mg.l^{-1}	10

4. Praktické zkušenosti s využíváním stavebních výrobků z VEP

Celková roční produkce VEP v rámci klasické energetiky Skupiny ČEZ se pohybuje na úrovni 9 mil tun/rok a v plném rozsahu je klasifikována jako stavební výrobky. Z toho se cca 0,8 mil tun/rok (cca 9%) daří uplatnit na externím trhu ve stavebnictví jako přísadu do stavebních hmot (především do betonu, cementu a pórobetonu). Zbytek (více než 90%) je využíván pro rekultivace, stavby a sanace vytěžených a výsypkových prostorů povrchových dolů.

Roční produkce VEP Skupiny ČEZ:

- popílek 6,0 mil tun/rok
- struska a škvára 1,3 mil tun/rok
- energosádrovec a SDA produkt 1,8 mil tun/rok
- REA produkt z fluidních kotlů 0,15 mil tun/rok

Cíle Skupiny ČEZ v oblasti nakládání s VEP jsou směřovány následovně:

1. Nenakládat s VEP v režimu odpadů.
2. Maximalizovat prodej VEP na externím trhu.
3. Zajistit využití VEP jako certifikovaných stavebních výrobků.
4. Iniciovat diskusi o zákonné povinnosti využívání VEP při rekultivaci vytěžených prostor a při dopravních stavbách v rámci celé ČR.

Význam komplexního řešení dané problematiky VEP dokládá i celkový objem doposud vynaložených finančních prostředků Skupiny ČEZ. V rámci registrace REACH byla vynaložena částka v celkové výši 107 mil. Kč a roční náklady na certifikaci a dohledy nad systémem řízení výroby se pohybují kolem 6,5 mil. Kč.

Nově nastavená pravidla procesu posuzování shody dle aktualizovaného Technického návodu TN 09.12 platí pro výrobek: „Popílký a směsi s popílkem pro zásypy a násypy pro stavby mimo pozemních komunikací“, který je určen k využití pro sanaci a tvarování terénu pro budoucí rekultivaci území postižených antropogenní činností. Z provozu uhelných elektráren Skupiny ČEZ je využívání VEP podmíněno zpracováním hydrogeologického posudku pro konkrétní lokalitu. Tento certifikovaný výrobek je využíván v 6 lokalitách z celkových 12 provozovaných lokalit Skupiny ČEZ. Vypracování nového hydrogeologického posudku a následná recertifikace proběhla již ve všech lokalitách, v lokalitě Trmice (TTR), Hodonín (EHO), Tušimice (ETU), Poříčí (EPO), Vítkovice (TVI) a Pruněřov (EPR) viz obrázek 1.

5. Závěr

Legislativní prostředí pro nakládání s VEP lze označit jako nestabilní a významně mezioborové. Kromě obecně platných právních předpisů – zákona o posuzování vlivů na životní prostředí a stavebního zákona se na jednotlivých lokalitách uplatňuje legislativa vodního hospodářství, odpadového hospodářství, ochrany ovzduší, výrobová legislativa, legislativa REACH mnohdy i horní zákon a zákon o ochraně přírody a krajiny. Tato skutečnost je často příčinou nejednotného pohledu na nakládání s těmito produkty zejména ze strany orgánů státní správy a to i v rámci jednotlivých krajů. Přestože jsou produkty certifikovány jako stavební výrobky dle platných právních předpisů, jsou jejich producentům často ukládány povinnosti vyplývající zejména z právních předpisů pro odpady např. splnění podmínek pro využívání odpadů na povrchu terénu dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Literatura

- [1] Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů.
- [2] Nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006, o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky.
- [3] Zákon č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky a o změně a doplnění některých zákonů.
- [4] Nařízení vlády č. 163/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na vybrané stavební výrobky.
- [5] Nařízení vlády č. 190/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na stavební výrobky označované CE.
- [6] Nařízení EP a Rady (EU) č. 305/2011, kterým se stanoví harmonizované podmínky pro uvádění stavebních výrobků na trh.
- [7] Informační portál ÚNMZ specializovaný na právní a technické dokumenty v oblasti uvádění stavebních výrobků na jednotný evropský trh [online]. [vid. 2015-04-10]. Dostupný z: <http://www.unmz.cz/urad/informacni-portal-unmz-specializovany-na-pravni-a-technicke-dokumenty-v-oblasti-uvadeni-stavebnich-vyrobku-na-jednotny-evropsky-trh-c233>.
- [8] ZÁRUBOVÁ, R.: Problematika využití popílků a směsí s popílkem pro sanaci a tvarování terénu pro budoucí rekultivaci. Zpravodaj Hnědé uhlí. 2013, roč. 52, č. 4, s. 34-35. ISSN 1213-1660.

Kontakt

Ing. Renata ZÁRUBOVÁ, Ph.D., tel: 00420 476 208 663, e-mail: zarubova@vuhu.cz, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830/3, 434 01 Most.

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

Ing. Radoslav ZÁRUBA, tel: 00420 724 446 512, e-mail:radoslav.zaruba@cez.cz,
ČEZ Energetické produkty, s.r.o., Komenského 534, 253 01 Hostivice.

VYUŽITÍ CENOSFÉR VE STAVEBNICTVÍ

THE USE OF CENOSPHERES IN THE BUILDING INDUSTRY

Nikol Žižková

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

Anotace:

Popílek obsahuje částice kulového tvaru, označované jako cenosféry. Cenosféry (FAC – Fly Ash Cenospheres) mají nízkou objemovou hmotnost, nízkou nasákavost a nízkou tepelnou vodivost. Cenosféry mají obvykle vysoký obsah mullitu a díky jejich chemickému složení a mechanickým vlastnostem jsou využívány zejména ve výrobě cementových kompozitů.

Annotation:

Fly-ash contains particles of spherical shape called Fly Ash Cenospheres (FAC). Cenospheres have low density, low water absorption and low thermal conductivity. Cenospheres usually have high mullite content and due to their chemical and mechanical properties have been used especially for production of cementitious composites.

Klíčová slova: Popílek, cenosféra, cementový kompozit

Keywords: Fly-ash, cenosphere, cementitious composite

1. Úvod

Popílek je nejběžněji používaným pucolánem v celosvětovém měřítku a je obecně známo, že použitím jemného popílku lze zlepšit vlastnosti cementových malt a betonů. Zlepšení vlastností zóny na rozhraní kamenivo/cementová matrice lze označit také jako výsledek vyplývající z použití popílku [1]. Výsledky výzkumů uvádí, že popílků s nízkým obsahem vápníku (odpovídající třídě F dle ASTM) zlepšují vlastnosti rozhraní kamenivo/cementová matrice, přestože jsou méně reaktivní než např. křemičité úlety [2].

Popílek obsahuje alumináto-silikátové částice kulového tvaru, označované jako cenosféry. Cenosféry (FAC – Fly Ash Cenospheres) mají nízkou objemovou hmotnost, nízkou nasákavost a nízkou teplotní vodivost. Cenosféry mají obvykle vysoký obsah mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), díky jejich chemickému složení, fyzikálním a mechanickým vlastnostem nacházejí uplatnění ve stavebních materiálech, protože zlepšují zpracovatelnost směsi a zvyšují trvanlivost finálních výrobků.

Použití materiálů obsahujících mullit je příslibem zlepšení zejména jejich teplotní stability, nízké teplotní roztažnosti, vysoké odolnosti vůči rozkladu ve vysoce oxidačních a korozních prostředích, vysoké odolnosti vůči šíření trhlin a vysoké odolnosti vůči teplotním šokům [3].

Jedním z benefitů plynoucích z použití popílku je právě využití cenosfér. Cenosféry jsou nejčastěji používány jako plnivo do cementových kompozitů za účelem vylehčení. Aktuální výzkumy ovšem prokázaly řadu výhod využití cenosfér také v dalších kompozitech, jako například v kovových a plastových, kde byly vyrobeny materiály s nízkou objemovou hmotností, ovšem s vyšší pevností ve srovnání s použitím tzv. syntaktických pěn.

Použití cenosfér tedy snižuje hmotnost finálních výrobků, které mohou být použity také jako tepelně a zvukově izolační, proto jsou využitelné nejen v oblasti cementových kompozitů. Další z možností úspěšné aplikace cenosfér představuje stavební keramika. V keramice mohou být použity při výrobě žárovzdorných materiálů, dlaždic, obkladaček, střešních tašek, izolačních materiálů a všude tam, kde se snažíme snížit hmotnost a zvýšit izolační schopnost materiálu [4].

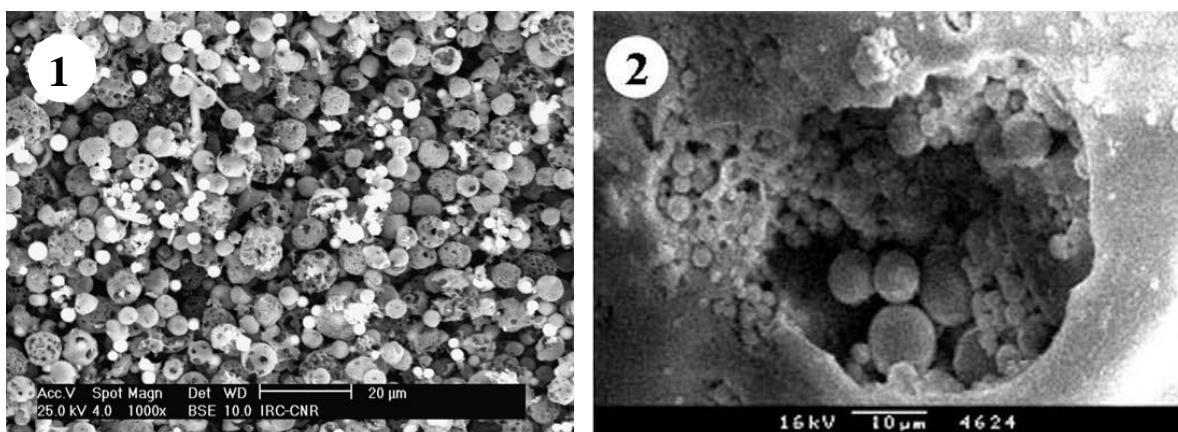
2. Cenosféry z popílku

Cenosféry se tvoří při spalování uhlí v tavenině. Tavenina je ve spalovacím plynu rychle ochlazená, v důsledku čehož roztavené částice (kapky) vytvoří kulovitý tvar, zatímco plyn zůstává uzavřen ve sférách. Bublinky plynu se mohou vyskytovat v různých formách, jako jednotlivé bublinky nebo ve shlucích. Bylo zjištěno, že tloušťka stěn cenosfér je relativně malá ($< 10\%$ průměru částice) a objemová hmotnost je obvykle menší než $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tyto vlastnosti umožňují separaci cenosfér z popílku pomocí vody, tzv. mokré separační proces [5].

Mezi majoritní složky cenosfér obvykle patří: SiO_2 (50–65 %), Al_2O_3 (20–36 %) a Fe_2O_3 (2–10 %). Velikost částic se pohybuje v rozmezí 5 až 500 μm s maximem

částic o velikosti nacházející se v intervalu 50–250 μm (v závislosti na zdroji). Tloušťka obalů (skořápek) cenosfér je obvykle v rozmezí 2 až 30 μm a dosahuje 5–10 % z průměru částice. Sklokeramické obaly cenosfér představují multifázový systém, který je tvořen zejména skelnou fází (70–90 %), mullitem a křemenem. Cenoféry obsahují také cristobalit, kalcit, draselné živce, plagioklas, síran vápenatý a další nečistoty [6].

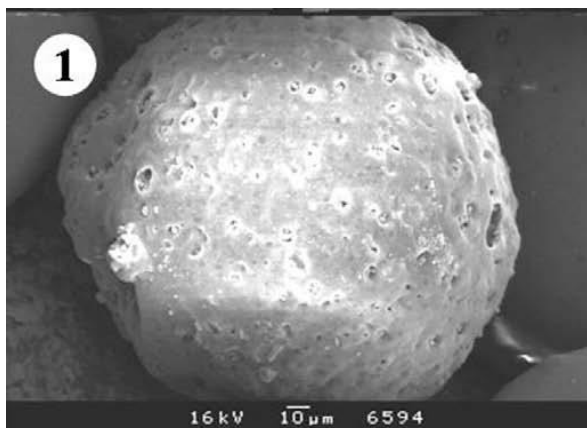
Cenosféry s vyšší objemovou hmotností jsou nazývány plerosférami, které jsou uvnitř vyplněny kuličkami nebo krystalky menších rozměrů, viz obrázek 1.



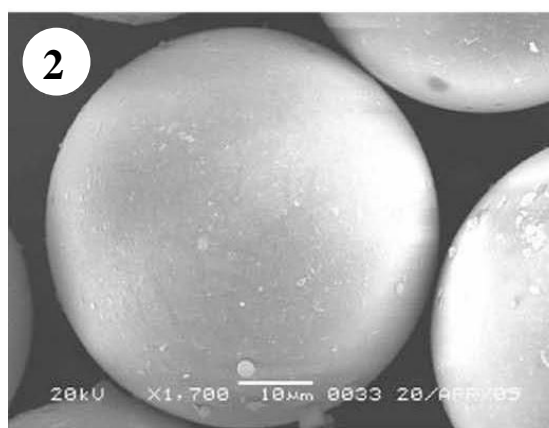
Obrázek 1.: Snímky z REM (1) cenoféry a plerosféry [7]; (2) detail plerosféry [6].

Z hlediska morfologie, obal cenoféry může být tvořen jednou i více vrstvami:

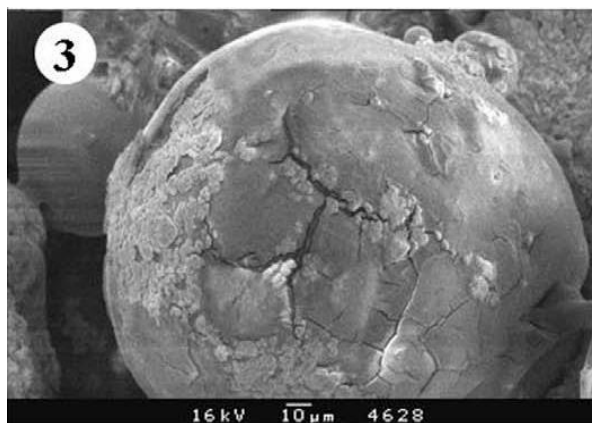
- Pórovitý obal (viz obrázek 2).
- Hladký kompaktní obal (viz obrázek 3).
- Obal s prasklinami (viz obrázek 4).
- Částečně otevřený obal (viz obrázek 5).
- Detail částečně pórovitého obalu (viz obrázek 6).
- Detail pórovitého obalu (viz obrázek 7).



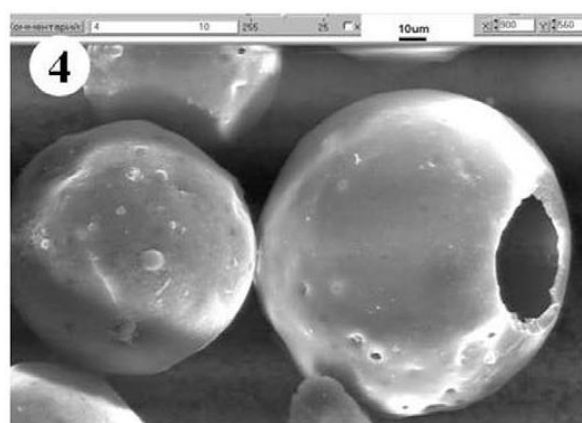
Obrázek 2.: Snímek z REM – pórovitý obal FAC [6].



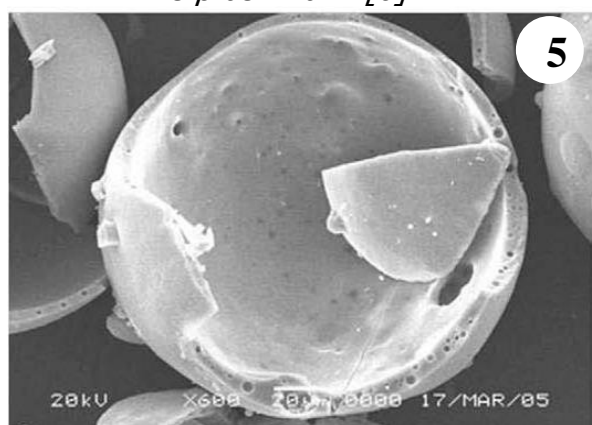
Obrázek 3.: Snímek z REM – hladký kompaktní obal FAC [6].



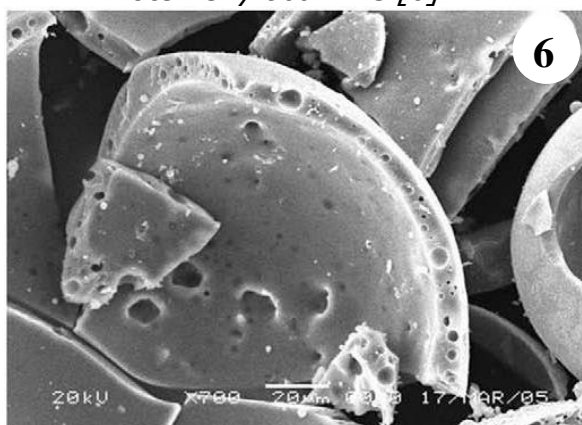
Obrázek 4.: Snímek z REM – obal FAC s prasklinami [6].



Obrázek 5.: Snímek z REM – částečně otevřený obal FAC [6].



Obrázek 6.: Snímek z REM – detail částečně pórovitého obalu FAC [6].



Obrázek 7.: Snímek z REM – detail pórovitého obalu FAC [6].

Cenosféry mohou obsahovat jak otevřené, tak uzavřené póry, což je patrné z výše uvedených obrázků.

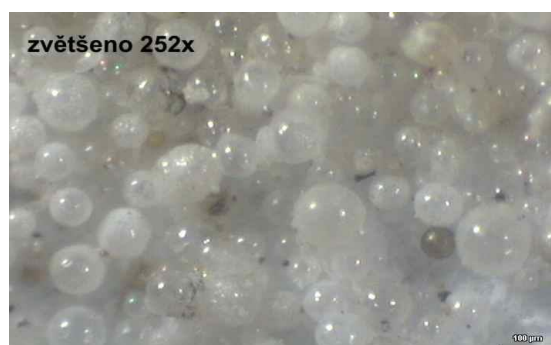
V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty vybraných parametrů cenosfér, které na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců, Fakulty stavební VUT v Brně testovala Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Tabulka 1.: Příklad vybraných fyzikálních vlastností testovaných cenosfér [4]

Zrnitost	0 – 80 μm	25 – 30 %
	80 – 250 μm	60 – 70 %
	150 – 500 μm	3 – 7 %
Objemová hmotnost	600 – 800 kg·m ⁻³	
Sypná hmotnost	350 – 450 kg·m ⁻³	
Teplota měknutí	1290 ± 10 °C	
Teplota tavení	1663 ± 10 °C	
Tvrdość podle Mohse	6 ± 1	
Součinitel tepelné vodivosti	0,07 ± 0,03 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	
PH vodného výluhu	7 ± 1	



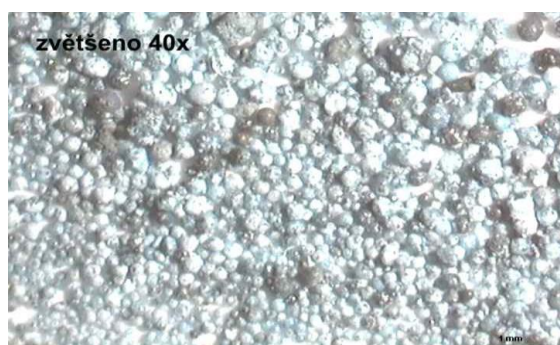
Obrázek 8.: Snímek z optického mikroskopu – průmyslově vyráběné cenosféry [4].



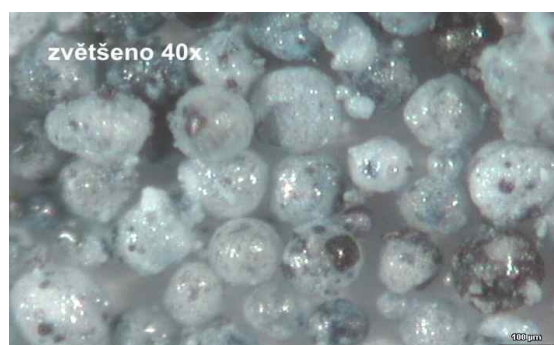
Obrázek 9.: Snímek z optického mikroskopu – průmyslově vyráběné cenosféry [4].



Obrázek 10.: Snímek z optického mikroskopu – cenosféry z popílků elektrárny Opatovice [4].

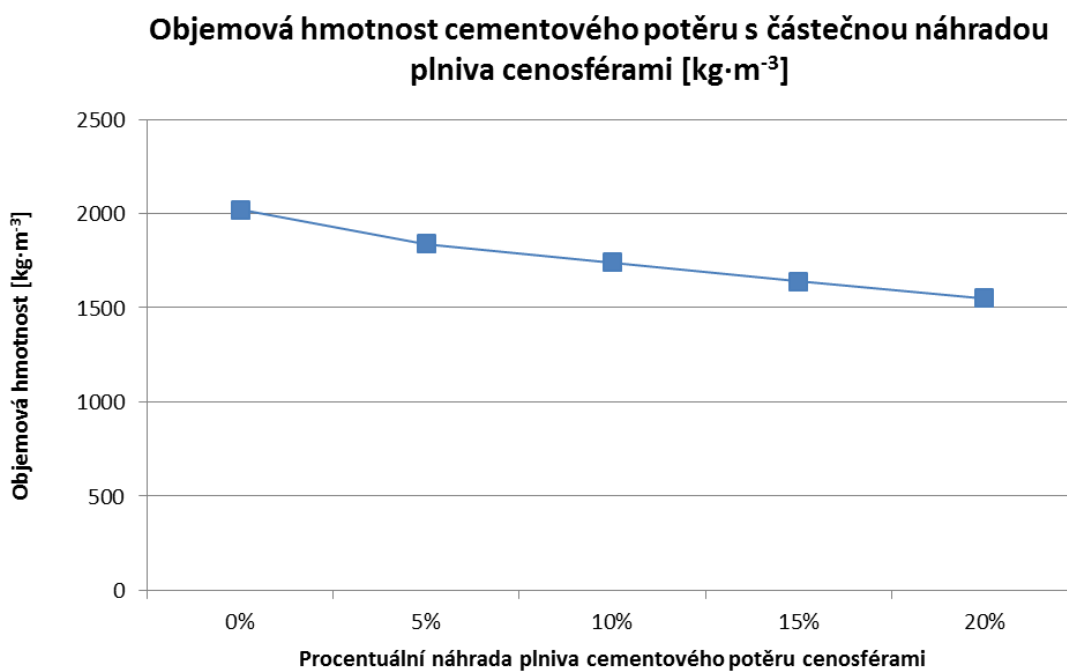


Obrázek 11.: Snímek z optického mikroskopu – cenosféry z popílků elektrárny Chvaletice [4].

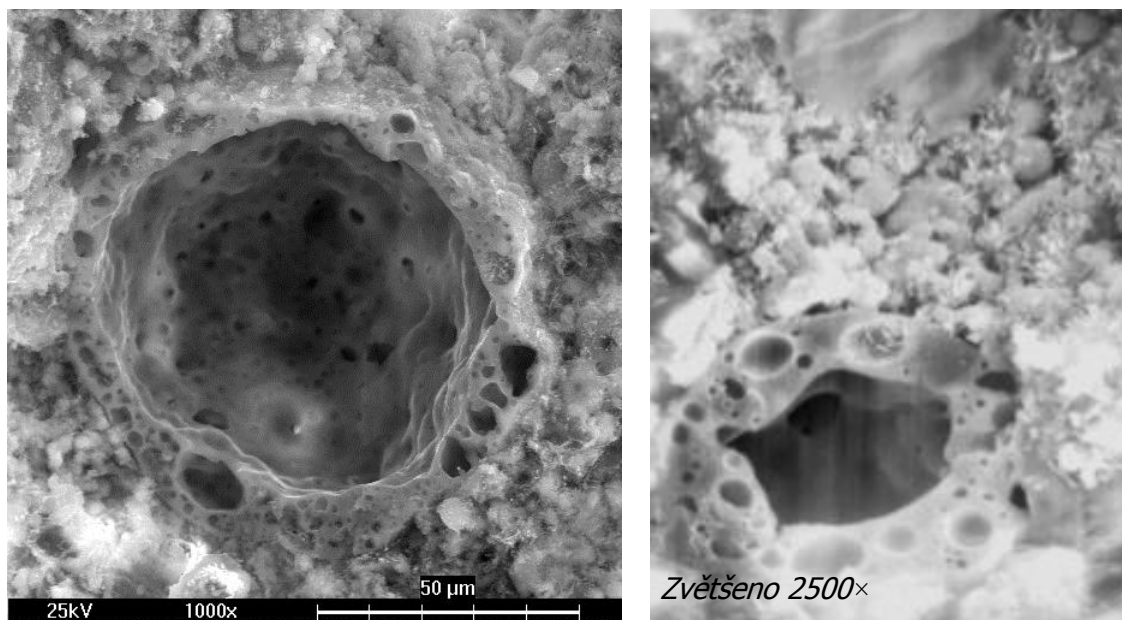


2.1. Použití cenosfér pro vylehčení cementového potěru

V rámci experimentálních prací byla provedena částečná náhrada standardního plniva cementového potěru (křemenný písek) cenosférami získanými z popílků plavením. Cenoféry byly použity v množství 5, 10, 15 a 20 %. V níže uvedeném grafu č. 1 jsou zobrazeny hodnoty objemových hmotností cementového potěru ve stáří 28 dnů. Tyto hodnoty byly porovnány s objemovou hmotností referenční hmoty, tj. hmoty bez přídatku cenosfér a je zde patrné výrazné vylehčení.



Graf 1.: Výsledky stanovení objemové hmotnosti cementového potěru.



Obrázek 12.: Snímek z REM – cenosféry zabudované v cementové matici

Na obrázku 12 jsou patrné detaily cenosfér z popílku, které jsou zakomponovány v cementové matici potěru.

3. Závěr

Cenosféry představují výbornou surovinu, jejíž použití ve výrobě stavebních hmot přináší celou řadu výhod, ovšem budeme-li chtít být objektivní, je zde nutné zmínit také nevýhody. Na území České republiky nemáme výrobce cenosfér a proto přichází v úvahu dvě možnosti, jak cenosféry získat: zakoupit v zahraničí nebo je získat separací z popílků produkovaných v ČR. V prvním případě nás pravděpodobně odradí vysoká cena, ve druhém případě náročnost procesu a nízká „výtežnost“, protože obsah cenosfér v popílcích produkovaných v České republice se pohybuje do 1 % hmotnostního. Nicméně s ohledem na možnosti, které nám použití cenosfér nabízí, je vhodné se touto problematikou dále zabývat.

Poděkování

Článek byl vytvořen v rámci řešení projektu č. LO1408 "AdMaS UP – Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie" podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“.

Literatura

- [1] CHINDAPRASIRT, P., RUKZON, S., Strength, Porosity and Corrosion Resistance of Ternary Blended Portland Cement, Rice Husk Ash and Fly Ash Mortar, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, 2008, p.1601–1606.
- [2] WONG, Y., L., LAM, L., POON, C., S., ZHOU, F., P. Properties of Fly Ash-modified Cement Mortar-aggregate Interface, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 2008, 199, p. 1905–1913.
- [3] CHÁVEZ-VALDEZ, A., ARIZMENDI-MORQUECHO, A., VARGAS, G., ALMANZA, J., M., ALVARE-QUINTANA, J. Ultra-low Conductivity Thermal Barrier Coatings from Recycled Fly-ash Cenospheres, *Acta Materialia*, Vol. 59, 2011, p. 2556–2562.
- [4] NEVŘIVOVÁ, L. Cenosféry, nová možnost lehčení žárovzdorných materiálů. In *Juniorstav 2004*, Brno: VUT v Brně, 2004, ISBN 80-214-2560- 1.
- [5] PETRUS, H., T., B., M., HIRAJAMA, T., OOSAKO, Y., NONAKA, M., SASAKI, K., ANDO, T. Performance of Dry-separation Process in the Recovery of Cenospheres from Fly Ash and their Implementation in a Recovery Unit, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 98, 2011, p. 15–23.
- [6] ANSHITS, N., N., MIKHAILOVA, O., A., SALANOV, A., N., ANSHITS, A., G. Chemical Composition and Structure of the Shell of Fly Ash Non-performed cenospheres Produced from the Combustion of the Kuznetsk coal, *Fuel*, Vol. 89, 2010, p. 1849–1862.
- [7] ALLOUIS, C., INSALATA, L., FORTUNATO, L., SAPONARO, A., BERETTA, F., Study of water-oil emulsion combustion in large pilot power plants for fine particle

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veveří 95, Brno

matter emission reduction, Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 31, 2007, p. 421–426.

Kontakt

doc. Ing. Nikol ŽIŽKOVÁ, Ph.D., tel: 00420 541 147 5153, e-mail: zizkova.n@fce.vutbr.cz, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno.

Poznámky:

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

Poznámky:

Poznámky:

13. – 15. 5. 2015

Fakulta stavební VUT v Brně, Veverí 95, Brno

Sborník recenzovaných přednášek
II. mezinárodní konference



13. – 15. 5. 2015

Brno

www.ssbk-sanace.cz

Vydavatel: Vysoké učení technické v Brně

Tisk: Tribun EU s.r.o., Cejl 32, Brno

Editor: Ing. Věra Heřmánková, Ph.D.

Náklad: 100 ks

Rok vydání: 2015

ISBN 978-80-214-5192-6