



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI UPLATNĚNÍ TUHÝCH ZBYTKŮ ZE SPALOVEN  
KOMUNÁLNÍHO ODPADU**

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF FLUIDIZED BED COMBUSTION SOLID RESIDUES FROM  
MUNICIPAL WASTE

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Daniel Melicher

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1070/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Daniel Melicher**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Možnosti uplatnění tuhých zbytků ze spaloven komunálního odpadu

### Zadání bakalářské práce:

Bakalářská práce se bude zabývat řešením aktuálního tématu nakládání s tuhými zbytky ze spaloven komunálních odpadů. Řešené téma je velice aktuální, neboť v budoucnu bude ukládání těchto sekundárních produktů čím dál nákladnější. V rámci bakalářské práce budou testovány různé úpravy surových tuhých zbytků a prověřovány možnosti jejich uplatnění především ve stavebnictví. Předpokládá se testování systémů na bázi portlandského cementu, sádry, vápna, popřípadě jiných alternativních pojiv.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

---

Daniel Melicher  
student(ka)

---

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.  
vedoucí práce

---

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

V bakalárskej práci je riešená problematika využitia tuhých zbytkov zo spaľovní odpadov, predovšetkým v stavebníctve. Cieľom práce je testovanie rôznych úprav surových tuhých zbytkov zo spaľovní odpadov. Tieto sekundárne materiály boli testované v spojivových systémoch na báze portlandského cementu, sadry, pripravené z chemosadrovca, vápna a v alkalicky aktivovaných systémoch. Cieľom bolo overiť, či je možné tuhé zbytky zo spaľovne odpadov využívať ako zložku alternatívnych materiálov pre stavebný priemysel.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with the use of solid residues from incineration waste products, especially in the construction industry. The aim of the thesis is to test various modifications of solid residues from incineration waste. These secondary materials were tested in bonding systems based on hydration of portland cement, gypsum made from chemogypsum, quicklime and alkali-activated systems. The aim was to verify whether solid residues from waste incineration could be used as a component of alternative materials for the construction industry.

### **Kľúčové slová**

Tuhé zbytky zo spaľovne odpadov, portlandský cement, fluidný popolček mletý ložový, chemosadrovec, alkalicky aktivované materiály

### **Keywords**

Solid residues from the waste incinerator, portland cement, fluidized bed fly ash, chemogypsum, alkali activated materials

MELICHER, D. *Možnosti uplatnění tuhých zbytků ze spaloven komunálního odpadu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som citoval správne a úplne. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a na komerčné účely môže byť využitá len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Chcel by som vyjadriť veľké poďakovanie vedúcemu bakalárskej práce Ing. Tomášovi Opravilovi Ph.D. za odborné rady, pomoc pri vypracovaní bakalárskej práce a trpezlivosť, taktiež pracovníkom v sililabe za ich cenné rady pri práci. Veľká vďaka patrí aj rodine za jej trpezlivosť, morálnu a materiálnu podporu, ktorú mi poskytovala počas celej doby štúdia.



## OBSAH

1	ÚVOD .....	6
2	CIEL PRÁCE .....	7
3	TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
3.1	Spaľovne komunálnych odpadov .....	8
3.1.1	História.....	8
3.1.2	Proces spaľovania a vznik tuhých zbytkov .....	9
3.2	Portlandský cement .....	10
3.2.1	Výroba portlandského cementu.....	12
3.3	Hydratácia portlandského cementu .....	14
3.3.1	Zmiešanie s vodou .....	14
3.3.2	Indukčná perióda.....	14
3.3.3	Začiatok tuhnutia.....	14
3.3.4	Tvrdnutie.....	15
3.3.5	Spomalenie hydratácie .....	15
3.4	Fluidný popolček.....	15
3.4.1	Fluidné spaľovanie uhlia.....	15
3.4.2	Chemické a fázové zloženie fluidných popolčekov .....	16
3.4.3	Hydraulické vlastnosti.....	17
3.4.4	Použitie fluidného popolčeka.....	17
3.5	Odpadové sadrovce .....	17
3.5.1	Chemosadrovec.....	17
3.6	Troska.....	19
3.6.1	Vysokopecná troska.....	19
3.7	Alkalicky aktivované spojivá .....	20
3.7.1	História alkalicky aktivovaných spojív .....	20
3.7.2	Princíp alkalickej aktivácie .....	20
3.7.3	Vodné sklo .....	21
3.7.4	Alkalicky aktivovaná troska.....	22
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	23
4.1	Použité suroviny .....	23
4.2	Röntgenový difraktometer.....	23
4.3	Sitový analyzátor.....	24
4.4	Hydraulický lis na mechanické testovanie .....	25
4.5	Postup prípravy vzoriek .....	26
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	28
5.1	Systémy na báze portlandského cementu.....	28
5.2	Systémy na báze fluidného popolčeka mletého ložového.....	29
5.3	Alkalická aktivácia.....	31
5.4	Sadra z chemosadrovca .....	33
6	ZÁVER.....	35
7	LITERATÚRA.....	37
8	PRÍLOHY.....	40

# 1 ÚVOD

V súčasnej dobe sa kladie stále väčší dôraz na ochranu životného prostredia. Česká republika má povinnosť podľa európskej smernice o odpadoch (75/442/ES) znížiť podiel skládkového odpadu a zvýšiť množstvo odpadu, ktorý sa využíva energeticky. Z tohto dôvodu sa zvyšuje aj podiel vzniknutých tuhých zbytkov zo spaľovní odpadov, ktorého skladovanie bude časom čoraz nákladnejšie. Napríklad spaľovňa odpadov v Brne (Sako a. s.) vyprodukuje ročne zhruba 82 000 ton popola. V dnešnej dobe sa však dajú sekundárne suroviny využitím špeciálnych technológií využiť na priemyselné aplikácie. Alternatívne využitie popola zo spaľovne odpadov by do budúcnosti mohlo byť napríklad v stavebníctve. Najdôležitejším kritériom pre uplatnenie v stavebníctve je stálosť zloženia. Spaľovne odpadov sa z tohto dôvodu snažia udržiavať stálosť zloženia dávkovaním vhodných odpadov do spaľovacieho procesu.

V dnešnej dobe, keď je rastúcim trendom dbanie o životné prostredie, sa dostávajú do popredia takzvané ekologické alebo „green“ cementy. V ich vstupných surovinách sa aplikujú sekundárne materiály, ktoré boli doposiaľ skladované na skládkach odpadu. Cieľom ekologického cementu je redukovat' energetické náklady na výrobu, zníženie emisií CO<sub>2</sub>, ale aj využitie sekundárnych surovín, ktoré takto nekončia uložené na odpadových skládkach. Sekundárne suroviny majú veľký potenciál pre uplatnenie sa v stavebnom priemysle. V súčasnej dobe sa už aplikuje vysokoteplotný popolček ako čiastočná náhrada slinky, čím sa redukuje cena materiálu a emisie pri výrobe. Je len otázkou času, kedy sa popol zo spaľovne odpadov začne aplikovať pre stavebné účely. A to ako súčasť cementov, alebo ako spojivá samotné. Tieto materiály by sa dali rovnako uplatniť ako kamenivá či reaktívne kamenivá. Z toho dôvodu je riešená táto bakalárska práca, ktorá môže v budúcnosti poslúžiť ako odrazový mostík v ďalšom výskume. Avšak je požadovaný ďalší výskum zdravotnej a ekologickej nezávažnosti a kritickým bodom bude stálosť zloženia popola.

## **2 CIEĽ PRÁCE**

Cieľom bakalárskej práce je testovať možnosť uplatnenia tuhých zbytkov zo spaľovní komunálnych odpadov v systémoch na báze portlandského cementu, sadry, vápna a v alkalicky aktivovaných systémoch s obsahom vysokopečnej trosky. Na pripravených vzorkách budú prevedené základné testy fyzikálnych vlastností a na ich základe bude usúdené, či je vyššie popísané využitie tuhých zbytkov zo spaľovne odpadu reálne.

## 3 TEORETICKÁ ČASŤ

### 3.1 Spaľovne komunálnych odpadov

Pod pojmom spaľovňa komunálneho odpadu je myslené zariadenie, pri ktorom sa používa odpad ako palivo na výrobu energie. Pri tomto procese dochádza k výraznej redukcii objemov a hmotností spaľovanej látky (na 1/10 resp. 1/3 pôvodných rozmerov a hmotností). Energia, ktorá je výsledkom procesu spaľovania, môže byť vo forme elektrickej energie alebo tepla. [1]

#### 3.1.1 História

Historicky prvá spaľovňa odpadov na území dnešnej Českej republiky bola otvorená v roku 1905 v Brne, vo vtedajšom Rakúsko-Uhorsku. Išlo o prvú spaľovňu, ktorá využívala energiu získanú spaľovaním na výrobu elektrickej energie (pozri obrázok 1).



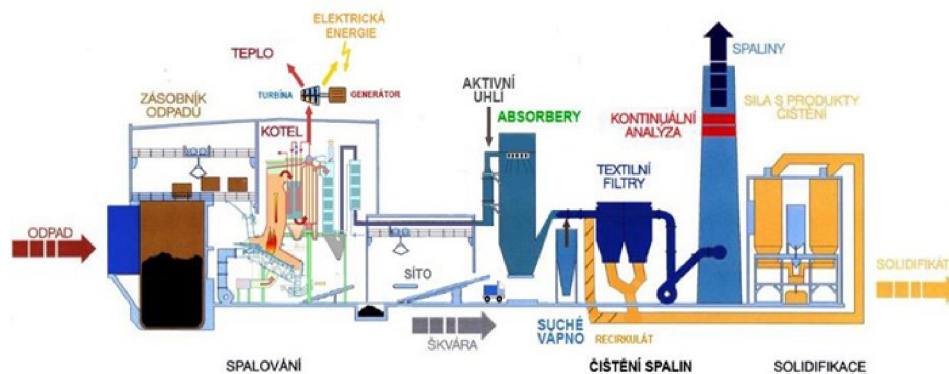
**Obrázok 1: Historická fotografia prvej spaľovne komunálnych odpadov v Brne [1]**

Počas druhej svetovej vojny však bola táto spaľovňa zbombardovaná a k znovuoobnoveniu spaľovne došlo až v roku 1989. Kapacita tejto spaľovne je priemerne 248 000 ton odpadu za rok. [2]

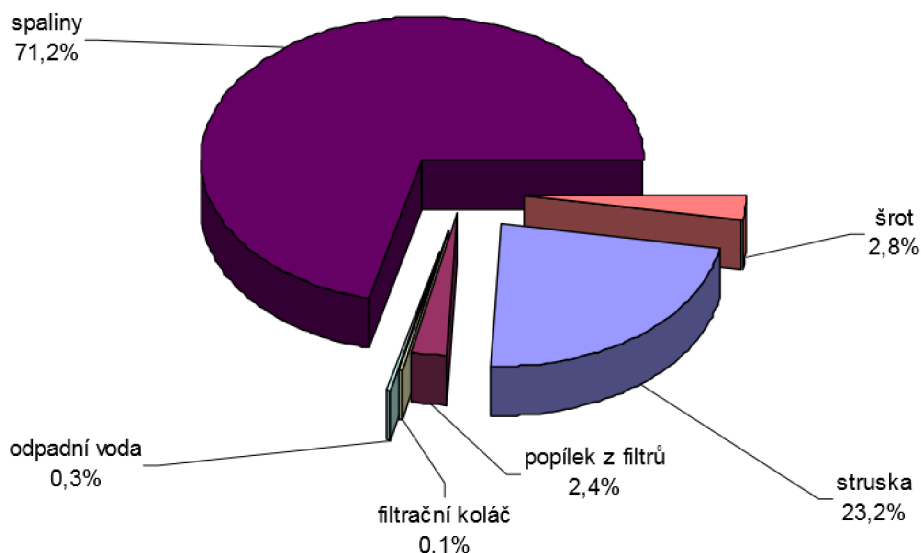
V roku 1934 otvorili druhú spaľovňu odpadov na území dnešnej Českej republiky. Táto spaľovňa odpadov sa nachádzala v Prahe v časti Vysočany s kapacitou 400 ton odpadu s prímiesou uhoľného prachu za deň. Spaľovňa bola prevádzkovaná do roku 1997, aj keď v posledných rokoch sa využívala skôr ako tepláreň. Novobudovaná spaľovňa v Malešiciach bola uvedená do prevádzky v roku 1998. So svojou priemernou kapacitou 310 000 ton ročne funguje až dodnes. Posledná spaľovňa v Českej republike sa nachádza od roku 1999 v Liberci a má kapacitu 96 000 ton ročne. [3]

### 3.1.2 Proces spaľovania a vznik tuhých zbytkov

Na obrázku 2 je možnosť vidieť schému fungovania spaľovni. Dovezený odpadový materiál, ktorý sa dováža v kontajneroch nákladných automobilov, je zhromaždený v takzvaných bunkroch. Vďaka skladovaniu odpadového materiálu je zabezpečený nepretržitý prísun odpadového materiálu, keďže spaľovňa vyžaduje nepretržitú 24-hodinovú prevádzku. Pomocou žerjavu sa nazhromaždený materiál premiestňuje na spaľovacie rošty, ktoré putujú do kotla, kde sa spaľuje pri teplote 850 – 1 100 °C. Spaliny, ktoré sú výsledkom procesu spaľovania, ohrievajú vodu, tá sa následne mení na vodnú paru, ktorá potrubným systémom putuje do turbogenerátora, kde sa vyrába elektrická energia. Využitá vodná para z turbogenerátora môže byť distribuovaná do sústavy zásobovania teplom, kde je využívaná na vyhrievanie domácností, alebo môže byť využitá pri technologických procesoch priamo v spaľovni. Hlavným produktom tohto procesu pálenia je pevná škvára a spaliny. Škvára následne prechádza procesom separovania železných a farebných kovov a uskladňuje sa v špeciálnych kontajneroch a ďalšie využitie má v metalurgickom priemysle na výrobu surového železa. Aby sa spaliny čo najlepšie vyčistili, prechádzajú niekoľkostupňovým filtrom. Pri prvom stupni ide o filtračnú jednotku, v ktorej sú spaliny zbavené popolčeka (napr. elektrostatickým odlučovačom alebo tkaninovým filtrom). Elektrostatické odlučovače pracujú na princípe príťažlivých síl medzi opačne nabitými časticami popolčeka (nabíjacou elektródou) a opačne nabitou zbernou elektródou s veľkým povrchom. Tkaninové filtre sú vyrobené z vhodnej tkaniny s dostatočnou mechanickou a tepelnou odolnosťou. Pri takto vzniknutých popolčkoch dochádza k separácii ťažkých kovov a solí. Nebezpečnosť popolčeka spočíva v tom, že na jeho časticiach je adsorbované značné množstvo polychlórovaných dibenzodioxínov (PCDD), dibenzofuranu (PCPF) a ťažkých kovov, hlavne ortuť. Popolček z odprášených spalín je v katalógu odpadov vedený ako nebezpečný odpad. Obvykle je zneškodňovaný, resp. odstraňovaný ukladaním na zabezpečenú skládku nebezpečného odpadu. Pred uložením na skládku býva často spracovaný (upravovaný) solidifikáciou, najčastejšie cementáciou. Pri tomto procese pomocou vytvorenej (tuhej) zmesi popolčeka, cementu, vody a piesku dôjde k čiastočnej mobilizácii škodlivých vyluhovateľných častíc do prostredia. Po zbavení popolčeka sú spaliny transportované do katalytických filtrov, kde sa redukuje vzniknutý dioxín a furan. Vzniknutý popolček je dopravený na špeciálnu skládku. Spaliny sa premiestňujú do tzv. práčky spalín, kde sú prečistené zvyškové látky tzv. pracou vodou. Táto voda absorbuje väčšinu zvyškov škodlivých látok. Výsledné spaliny putujú do komína a opúšťajú spaľovňu. Kontaminovaná práca voda prechádza procesom filtrácie, a vzniká tzv. filtračný koláč. [1]



Obrázok 2: Schéma fungovania spaľovne v Brne [4]



Obrázok 3: Rozdelenie produktov spaľovania [5]

### 3.2 Portlandský cement

Pojmom Pod pojmom portlandský cement sa myslí hydraulické spojivo, t. j. jemne mletá anorganická látka, ktorá po zmiešaní s vodou tuhne a tvrdne v dôsledku hydratačných reakcií a procesov. Po zatvrdnutí zachováva svoju stálosť a pevnosť. Označenie cement vzniklo z latinského slova „caementa“, ktorým bolo v starovekom Ríme nazývané murivo z lomového kameňa a spojiva. Na začiatku 18. storočia bolo toto slovo preložené do francúzštiny ako „cimment“, ktorým je od tej doby nazývaná maltovina tuhnúca vplyvom vody.

Účinnými zložkami cementu sú predovšetkým zlúčeniny CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V pojme portlandský cement je zahrnutý rad druhov s modifikovaným zložením. Spoločnou charakteristikou je výrobný postup spočívajúci vo výpale zmesi surovín (vápencia, hliny alebo ílu) do spečenia t. j. na teplotu 1 450 °C. Pri tomto výpale dochádza so zvyšovaním teploty k rozkladu pevných látok, vzájomným reakciám zložiek v tuhom stave za vzniku slinkového minerálu. Po výpale a rýchlom ochladení sa zo slinku jemným mletím (merný povrch > 2 250 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) získa portlandský cement. Mineralogické a fázové zloženie vzniklo vysokoteplotnými reakciami (v pevnej fáze i tavenine) v surovinovej zmesi. Produktom je heterogénna hmota skladajúca sa z kryštalických kremičitanov, v menšej miere z hlinitanov a železitanov vápnika a ďalej zo sklenej fázy. Najdôležitejšie z nich sú uvedené v tabuľke 1. [6]

Tabuľka 1 :Prehľad hlavných slinkových minerálov [6]:

Názov	Vzorec	skratka	slovné označenie (technickej fázy)	obsah [% hm.]
Trikalciumsilikát	3 CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	alit	35-75
β -dikalciumsilikát	β - 2 CaO.SiO <sub>2</sub>	β-C <sub>2</sub> S	belit	5-40
Tetrakalciumferoaluminát	4 CaO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> FA	brownmillerit	9-14
Trikalciumaluminát	3 CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	amorfná fáza	3-15
oxid vápenatý	CaO		volné vápno	<4
oxid horečnatý	MgO		periklas	<6

**Tabuľka 2: Rozdelenie druhov cementu podľa ČSN EN 197-1**

Hlavní druhy	Označení 27 výrobku (druhy pro obecné použití)		Složení (pomery složek podle % hmotnosti <sup>a</sup> )										Doplňující složky	
			Hlavní složky											
			Slínek	Vysoko-pecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílek		Kalcinovaná bířidlice	Vápenec			
						pnrodní	pnrodní kalcinované	křemičitý	vápenatý					
K	S	Db	p	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/8-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM 11/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský pucolánový cement	CEM 11/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/8-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/8-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/8-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/A-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM 11/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou bířidlicí	CEM 11/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM 11/8-T	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portlandský cement s vápencem	CEM 11/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM 11/8-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM 11/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM 11/8-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Portlandský smesný cemente	CEM 11/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5	
CEM 11/8-M		65-79	<----- 21-35 ----->									0-5		
CEM III	Vysokopecní cement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/8	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM 11/1/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Pucolánový cemente	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/8	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Smesný cemente	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->		-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/8	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->		-	-	-	-	-	0-5	

<sup>a</sup> Hodnoty v tabulce se vztahují k součtu hlavních a doplňujících složek.  
<sup>b</sup> Obsah křemičitého úletu je omezen do 10 %.  
<sup>c</sup> Hlavní složky v portlandských smesných cementech CEM 11/A-M a CEM 11/8-M, v pucolánových cementech CEM IV/A a CEM IV/8 a ve smesných cementech CEM V/A a CEM V/8 mimo slínku musí být deklarovány v označení cementu (viz příklad v kapitole 8).

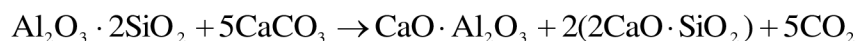
### 3.2.1 Výroba portlandského cementu

Pri výrobe portlandského cementu sa za základnú zložku považuje tzv. slinok. Medzi základné zložky na výrobu slinku patria vápenec, hliny alebo íly. Z ílov sa najčastejšie používajú kaolinitické, ktoré prinášajú do zmesi náležitý  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ako najvhodnejšia surovina na výrobu sa považuje vápenec, ktorý už v ložisku obsahuje tieto potrebné látky. Vsádzka by mala obsahovať približne 76 – 78 %  $\text{CaCO}_3$ . Ak sa zložky nenachádzajú v žiadanom pomere už priamo v sádzkovej surovine, treba dodať korigujúce zložky. Medzi korigujúce zložky patria: jemný kremeň ( $\text{SiO}_2$ ), bauxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) alebo suroviny obsahujúce oxidy železa. [7]

Na proces výpalu slinku je nevyhnutné, aby suroviny obsahovali určité chemické prvky a zložky, ktoré môžu ovplyvniť výrobný proces a kvalitu slinku. Postup na výrobu cementu je znázornený na obrázku č. 4.

Prichystaná surovinová zmes sa zásobuje do rotačnej pece a vypaľuje sa pri teplote 1 450 °C. Zvyšujúcou sa teplotou sa najprv zo zmesi odstraňuje voda. Proces sušenia je prerušený približne pri 200 °C. Až pri vyšších teplotách začínajú významné procesy na tvorbu slinku.

Najskôr dochádza k rozkladu pevných látok. Pri 500 °C dochádza k strate chemicky viazanej vody v kaolinite. Výsledný produkt dehydratácie patrí medzi veľmi reaktívne látky a do reakcie s  $\text{CaO}$ , resp.  $\text{CaCO}_3$  vstupuje podľa nižšie uvedenej rovnice .



Medzi prvé produkty reakcií v pevnom stave patria  $\text{C}_2\text{S}$  a CA. Už pri 700 °C sa začínajú tvoriť, ak je zmes surovín dobre premiešaná a dostatočne jemná. Najprv vzniká CA, až následne  $\text{C}_2\text{S}$ , ale zároveň so vznikom CA sa tvoria  $\text{C}_2\text{F}$  a  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Rozklad  $\text{CaCO}_3$  prebieha od 900 °C podľa nasledujúcej rovnice:



Od 1250 °C prebieha tvorba hlavného slinkového materiálu  $\text{C}_3\text{S}$  podľa rovnice:



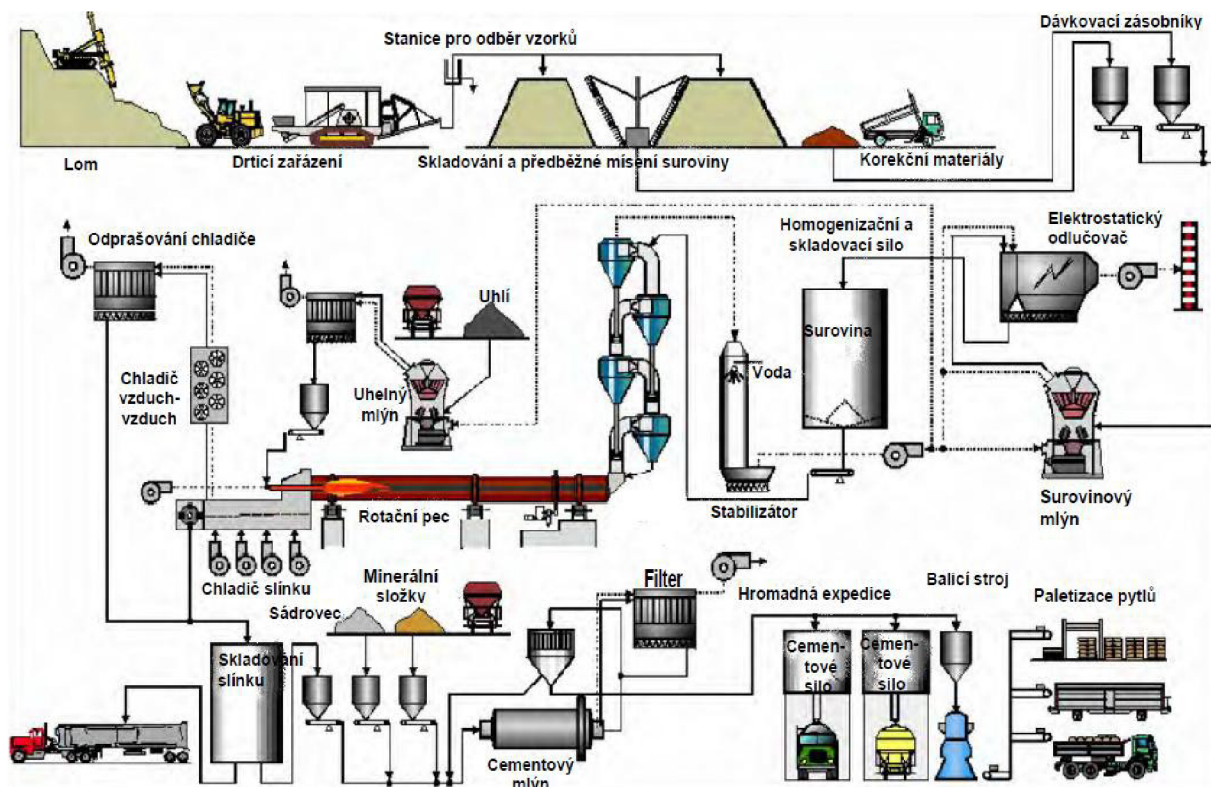
v rozmedzí teplôt 1 350 – 1 450 °C naberajú reakcie, v ktorých vznikajú slinkové minerály dostatočnú rýchlosť. Na tvorbu slinku táto oblasť teplôt patrí medzi najdôležitejšie hlavne preto, že v tomto rozmedzí vzniká najžiadanejší slinkový minerál  $\text{C}_3\text{S}$ . Tento minerál je nositeľom typických vlastností portlandského cementu. Keďže je táto zlúčenina nestála pod teplotu 1 250 °C, tak sa zlúčenina rozkladá späť na  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{CaO}$ . Aby sa tomuto rozkladu zabránilo, tak sa slinok rýchlo ochladzuje. Vedľa  $\text{C}_3\text{S}$  vzniká i  $\text{C}_2\text{S}$ , a to z toho dôvodu, že stupeň sýtenia je nižší ako 100 %. Popri tejto reakcii súbežne pokračuje aj tvorba  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  a ďalších zlúčenín. [7]

Aby sa uchovalo fázové zloženie slinku, ktoré sa vytvorilo počas vysokej teploty, musí byť chladenie dostatočne rýchle. Hlavne ide o ochránenie  $\text{C}_3\text{S}$  a zabráneniu jeho rozkladu na  $\text{C}_2\text{S}$  a  $\text{CaO}$ . Tavenina sa zvyčajne prechladí na sklo, aby v nej ostal rozpustený  $\text{MgO}$ , ktorý by



z nej mohol vykryštalizovať. V konečnom dôsledku rýchle chladenie slinku má zamedziť modifikačnej premene  $\beta - C_2S$  na  $\gamma - C_2S$ , čo by bolo z pohľadu tuhnutia neúčinné. Pri tejto premene by došlo k objemovej zmene alebo až ku samovoľnému rozpadu slinku. [7]

Za konečnú fázu výroby portlandského cementu sa berie mletie slinku a prídavok sadrovca. V granulovej forme celkom dobre odoláva vlhkosti. Schopnosť dostatočne rýchlej reakcie s vodou a tuhnutie získava slinok až po mletí. Pred samotným mletím je slinok podrobený drveniu v kužeľových alebo vo valcových drvičoch a následne sa rozmelie v obehových mlynoch s prídavkom dva až šesť percentným  $CaSO_4$ . V dnešnej dobe sa prevažne používa  $CaSO_4$  vo forme energosadrovca ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Síranové ióny sa využívajú na ovplyvnenie kinetiky reakcie s  $C_3A$  a  $Ca(OH)_2$  (portlanditom) s následnou tvorbou ettringitu ( $C_6A S_3H_{32}$ ). Aby sa zabránilo ďalšej rýchlej hydratácii, ettringit vytvára na povrchu hydratujúcich zrn dočasne stabilnú ochrannú vrstvu. Pri optimálnom obsahu sadrovca dôjde počas hydratácie k vyčerpaniu síranových iónov v roztoku. To je príčinou toho, že ettringit sa stáva nestabilnou zložkou a z časti sa rekryštalizuje na monosulfoaluminát ( $C_4A S H_{12}$ ). Ak by došlo k neprítomnosti regulátorov tuhnutia, ako napr.  $CaSO_4$ , došlo by ku veľmi rýchlej reakcii  $C_3A$  za vzniku stabilného  $C_3AH_6$ . Tento ja by zapríčinil príliš rýchle, tzv. „bleskové“ tuhnutie betónu. [8] Ak by došlo k opačnému javu, tzn. došlo by ku veľkému nadbytku síranu oproti hlinitanom, mohlo by dôjsť k tzv. „falošnému“ tuhnutiu.



Obrázok 4: Typická schéma výrobného procesu cementu v cementárni

### 3.3 Hydratácia portlandského cementu

Pod hydratáciou portlandského cementu sa myslí proces, keď po zmiešaní s vodou cement tuhne a postupne nabera na pevnosti. Pri tvrdnutí a tuhnutí má aktívnu účasť voda a vytvorené produkty sú stále a vo vode nerozpustné. Tento jav je charakteristický pri tzv. hydraulickom tuhnutí a tvrdnutí. Ako pri spevňovaní všetkých anorganických spojív i tento proces má dve stránky: chemickú a fyzikálnu. V rámci chemickej sa myslí reakcia slinkových minerálov s vodou, pri ktorej vznikajú hydrosilikáty a hydroalumináty vápenaté. V rámci fyzikálnej sa myslí vytvorenie pevných spojov medzi časticami novovytvorených látok pri zmene štruktúry. [7] V týchto piatich štádiách prebieha hydratácia portlandského cementu:

#### 3.3.1 Zmiešanie s vodou

Pri tomto procese sú z rôznych fáz portlandského cementu uvoľňované ióny do roztoku. Rozpúšťanie je pomerne rýchly proces a ide o exotermickú reakciu. Hydratovaný kalcium-silikát (CSH gél), ktorý je vytvorený z  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  a  $\text{OH}^-$  iónov, začína pokrývať povrch častíc cementu. [8, 9]

#### 3.3.2 Indukčná perióda

Indukčnú periódu môžeme v literatúre nájsť aj ako dormantnú (mŕtvu) periódu. Za znižujúcu sa rozpustnosť fáz portlandského slinku môže rýchlo vzrastajúce pH a koncentrácia  $\text{Ca}^{2+}$  iónov v zmesovej vode spolu hydrátmi vytvorenými na povrchu častíc. Pri tomto deji možno pozorovať značne spomaľujúci vývoj tepla. Počas tohto štádia je možné pozorovať vytváranie malého množstva CSH gélu. Vzniká i malé množstvo ettringitu, ak je v portlandskom cemente správne vyvážený pomer množstva síranových iónov a aluminátových fáz. Aj keď vzniká nasýtený roztok s  $\text{Ca}^{2+}$  iónmi zo zámesovej vody, napriek tomu nedochádza k precipitácii portlanditu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Tento jav je pravdepodobne spôsobený príliš malou rýchlosťou kryštalizačných zárodkov v porovnaní s konkurenčnou tvorbou CSH gélu, avšak trochu dochádza ku flokulácii zrn. [8]

#### 3.3.3 Začiatok tuhnutia

Pri hydratácii dochádza ku koncu indukčnej periódy a aktivuje sa znížením koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  iónov v roztoku precipitáciou portlanditu. Až keď v zmesovej vode nie sú prakticky badateľné stopy  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  aniónov, dochádza ku precipitácii portlanditu. Dochádza ku opätovnému naštartovaniu rozpúšťania všetkých fáz portlandského cementu. Tento jav je spôsobený náhlym znížením koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$ . Keďže precipitácia portlanditu je endotermická reakcia a spotrebuje sa časť tepla, tak sa na začiatku vývoj tepla urýchli len mierne. Neskôr možno pozorovať postupné zvyšovanie rýchlosti vývoja tepla. Práve pri tomto postupnom zvyšovaní vývoja tepla väčšinou nastáva začiatok tuhnutia. Okrem prípadu, ak je tuhnutie spôsobené tvorbou ihličkových kryštálov ettringitu alebo spôsobené tvorbou sadrovca. Nastáva vznik väzieb medzi aluminátovou fázou a hydratovanou silikátovou fázou portlandského slinku, výsledkom čoho je tuhnutie pasty. [8, 9]

### 3.3.4 Tvrdenie

Vo väčšine portlandského cementu nie je možné nájsť také množstvo síranu vápenatého, aby to bolo dostačujúce pri reakcii so všetkými aluminátovými fázami portlandského slinku. Pri tvorbe ettringitu počas indukčnej periódy dôjde k vyčerpaniu  $\text{SO}_4^{2-}$  iónov, a to väčšinou za deväť až 15 hodín po zmiešaní cementu s vodou. Prebytočný ettringit sa následne stane nestabilnou zložkou a dôjde k jeho rekryštalizácii pri vzniku monosulfátu ( $\text{C}_4 \text{As H}_{12}$ ). V dôsledku toho v systéme vzniká ďalšie teplo, a preto dochádza k urýchleniu hydratácie silikátových fáz. Za vonkajšie produkty sa označujú hydratačné produkty, ktoré sú vytvorené v priebehu prvých štádií. Tento názov dostali z toho dôvodu, že rastú von zo zrn cementu do medzier medzi jednotlivými zrnami. Inak povedané, ide o poréznu a voľnú sieť vláknitého CSH gélu, hexagonálnych kryštálikov portlanditu, doštičiek monosulfátu a ihličiek ettringitu. [8, 9]

### 3.3.5 Spomalenie hydratácie

Keďže sú čoraz silnejšie jednotlivé fázy slinku, ktoré sú pokryté vrstvou hydrátu, preto je pre molekuly vody čoraz ťažšie prenikať cez túto vrstvu k nezhydratovaným časticiam slinku. Dochádza ku spomaleniu hydratácie z dôvodu väčšej kontroly rýchlosti difúzie molekúl vody vrstvou novosformovaného hydrátu. Za vnútorný produkt sa označuje hydratovaná cementová pasta, ktorá má vzhľad kompaktnej amorfnej hmoty. [8] K ukončeniu hydratácie portlandského cementu dochádza vtedy, ak už v systéme nie je prítomná žiadna nezhydratovaná fáza (ak je betón dobre ošetrený s vysokým súčiniteľom vody), alebo ak ku nezhydratovaným časticiam už nemôže preniknúť ďalšia voda (ak je veľmi kompaktný systém), alebo v prípade, keď už voľná voda nie je k dispozícii v systéme (ak je veľmi nízky súčiniteľ vody). [8]

## 3.4 Fluidný popolček

### 3.4.1 Fluidné spaľovanie uhlia

Fluidné popolčky vznikajú pri fluidnom spaľovaní jemne mletého uhlia pri teplote  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Potrebná je prítomnosť vápenca ako odsírovacieho činidla. Tento druh spaľovania je tým odlišný, že dochádza ku spáleniu horľaviny uhlia, kalcinácii vápenca pri vzniku CaO a oxidácii sírnych látok na  $\text{SO}_2$ . Na povrchu CaO sa absorbuje oxid siričitý, popritom dochádza ku vzniku síranu vápenatého. Pri tuhých odpadoch spaľovania ide o zmes popola z pôvodného paliva, nezreagovaného odsírovacieho činidla s prídavkov zbytku  $\text{CaCO}_3$ , síranu vápenatého a nespáleného uhlia. Počas transportu dymovým plynom z priestoru ohniska dochádza ku separácii jednotlivých frakcií zmesi. Jemné zložky sú odnášané spalinami vo forme úletu. Hrubšie zložky zostávajú v spaľovacom priestore. Z dymového plynu sa úlet tuhých látok odstraňuje technologickými postupmi, ako sú cyklóny a filtre. Preto každá fluidná spaľovacia jednotka produkuje popolčky dvoch druhov. Prvý sa označuje ako ložový a je z priestoru ohniska. Druhý sa nazýva filtrový a je získaný z úletu. Popolčky sa výrazne líšia i vo fyzikálnych vlastnostiach (granulometria, hustota atď.), aj v chemickom a mineralogickom zložení. [10]

### 3.4.2 Chemické a fázové zloženie fluidných popolčekov

Fluidné popolčky sa výrazne líšia od popolčeka vytvoreného bežným spôsobom spaľovania. Vytvára sa pri nižších teplotách spaľovania, a preto je nezreagovaný CaO prítomný vo forme tzv. mäkkého páleného vápna, ktoré je reaktívne. Obsahuje vyššie množstvo anhydritu, reaktívneho kremeňa i amorfné aluminosilikáty vzniknuté z ílov prítomných v uhlí, ktoré vykazujú výraznú pucolánovú aktivitu. [11]

**Tabuľka 3: Analýza prvkového zloženia hrubého ložového popolčeka – Poříčí K7 na XRF [12]**

HLAVNÉ OXIDY											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
%	33,5	16,9	25,5	0,33	1,59	0,79	12,9	6,35	1,39	0,15	
DOPLNKOVÉ OXIDY											
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	CuO	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	SrO	CeO <sub>2</sub>
%	0,02	0,11	0,06	0,01	0,01	0,03	0,08	0,02	0,03	0,05	0,03

**Tabuľka 4: Analýza fázového zloženia mletého ložového popolčeka – Poříčí K7 na XRD [12]**

	Poříčí K7/L
Portlandit	+
Anhydrit	+++
Kremeň	++
Oxid vápenatý	++
Magnetit	+
Hematit	+
Illit	+
Živice	+
Gehlenit	?
Kalcit	+
Amorfná fáza	+

### 3.4.3 Hydraulické vlastnosti

Vďaka vysokej reaktivite zložiek a vyššiemu obsahu CaO majú fluidné popolčky hydraulické vlastnosti. Prítomné amorfné aluminosilikáty sa vyznačujú výraznou pucolanitou, keďže obsah amorfných aluminosilikátov vo fluidnom popolčeku je až 50 %. Nachádza sa v ňom aj anhydrid, ktorý je veľmi reaktívnou zložkou a jeho exotermická hydratácia prebieha po zmiešaní materiálu s vodou. Prítomnosťou voľného vápna dochádza ku tvorbe ettringitu. Je to podobný proces ako v zmesiach na báze portlandského cementu. Vďaka tomuto faktoru fluidný popolček po zamiešaní s vodou po určitej dobe zatuhne a zatvrdne bez pridaných prísad a za normálnej teploty. [11]

### 3.4.4 Použitie fluidného popolčeka

Hlavné využitie fluidného popolčeka sa uplatňuje v stavebníctve. Využíva sa pri spevňovaní podkladných vrstiev pri výstavbe komunikácií, pri budovaní hrádze atď. V Českej republike je doposiaľ využitie fluidného popolčeka veľmi nízke a väčšina vyprodukovaného popolčeka končí na zberných skládkach. Dôvodom je kolísavé chemické zloženie popolčeka, merná hmotnosť a aj iné parametre. Dôvodom je i nestabilita spaľovacieho procesu a variabilita vstupného komponentu. [10]

## 3.5 Odpadové sadrovce

Česká republika patrí medzi štáty, ktoré nemajú sebestačné zásoby ani veľké ložiská prírodného sadrovca. Táto skutočnosť zapríčinila hľadanie alternatívnych náhrad prírodného sadrovca. Vhodnou náhradou prírodného sadrovca sa stali sadrovce, ktoré sú vyrábané priemyselne. Medzi priemyselne vyrábané sadrovce v Českej republike patrí hlavne energosadrovec, ktorý vzniká odsírovaním tepelných elektrární a chemosadrovec, ktorý vzniká neutralizáciou kyslých odpadových vôd pri výrobe titánovej bieloby. Ďalšie chemosadrovce vznikajú pri výrobe  $MgCl_2$ , kyseliny citrónovej a fluorovodíkovej. Pri výrobe kyseliny fosforečnej a fosforečnanu z apatitu vzniká tzv. fosfosadra. [13]

### 3.5.1 Chemosadrovec

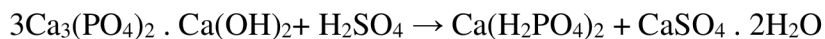
Chemosadrovce vznikajú ako odpad v chemickom, potravinárskom a sklárskom priemysle a takisto pri odsírovaní odpadových vôd. Väčšinou ide o suroviny chemicky veľmi čisté. Obsah sadrovca a anhydritu je nad 90 %, ale hrozí, že niektoré látky používané pri výrobe, ktoré sa v menšom množstve vyskytujú v konečnom produkte, môžu ovplyvniť vlastnosti chemosadrovca nežiadúcim spôsobom. Základnou zložkou chemického sadrovca je dihydrát síranu vápenatého, popr. hemihydrát alebo anhydrid.

**Fluoro-sadrovec** vzniká pri výrobe kyseliny fluorovodíkovej. Základnou zložkou je dihydrát, ktorého obsah je obvykle vyšší ako 95 %. Hlavnými nečistotami sú zvyšky kyseliny fluorovodíkovej, nezreagovaná kyselina sírová a anorganické soli. Nečistoty sa odstraňujú vylúhovaním. Fluoro-sadrovec sa používa na reguláciu tuhnutia cementu.

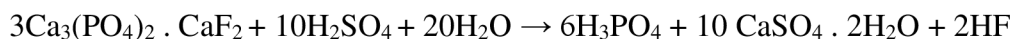
**Fosfosadrovec** vzniká pri výrobe kyseliny fosforečnej reakciou medzi kyselinou sírovou a fosforečnanmi. Hlavnou oblasťou použitia je nahradenie prírodného sadrovca v cemente. Problémom pri použití fosfosadrovca je vysoký obsah vlhkosti (ťažká manipulácia, zmrznutie) a nečistôt (voľné kyseliny ovplyvňujú začiatok a koniec tuhnutia cementu a spomaľujú začiatočný vývoj pevnosti betónu). Pred použitím fosfosadrovca v cementárskom priemysle je nutné ho vyčistiť a peletizovať. Možnosti použitia fosfosadrovca sú: výroba zľahčeného betónu, výroba zmesových spojív (s vápnom, popolčekom, cementom, granulovanou vysokopecnou troskou). Z ekonomického hľadiska, z dôvodu vysokej spotreby energie pri výrobe a pre problémy s rádioaktivitou, je použitie fosfosadrovca veľmi obmedzené, väčšina je skládkovaná. [14]

Reakcia výroby prebieha pri teplote 90 – 110 °C podľa rovníc:

z hydroxyapatitu:

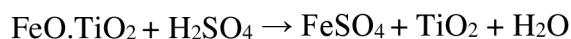


z fluoroapatitu:



**Titano-sadrovec** pochádza z výroby titánovej bieloby z ilmenitu. Nečistoty, ktoré obsahuje tento sadrovec sú  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Titano-sadrovec sa používa ako regulátor tuhnutia cementu. Proces výroby prebieha v dvoch krokoch:

Výroba bieloby

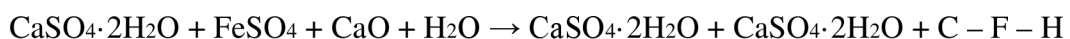


Zmiešaním kontaminovaných vôd s vápencovou suspenziou



Tento sadrovec však obsahuje rezíduum železa a síranu železnatého (zelenú skalicu), ktorá spôsobuje zelené či červené sfarbenie, a tak znemožňuje jeho použitie na výrobu sadry. Nedá sa využiť ani ako regulátor tuhnutia betónu, spôsobuje silnú retardáciu. Preto sa zaviedol druhý stupeň čistenia:

Naviazanie nežiadúceho železa pomocou vzdušného vápna



Vzniká tak čistý sadrovec a kontaminovaný sadrovec s Fe. Takto získaný sadrovec má 98 % čistotu a je vhodný na výrobu sadry. [15][16]

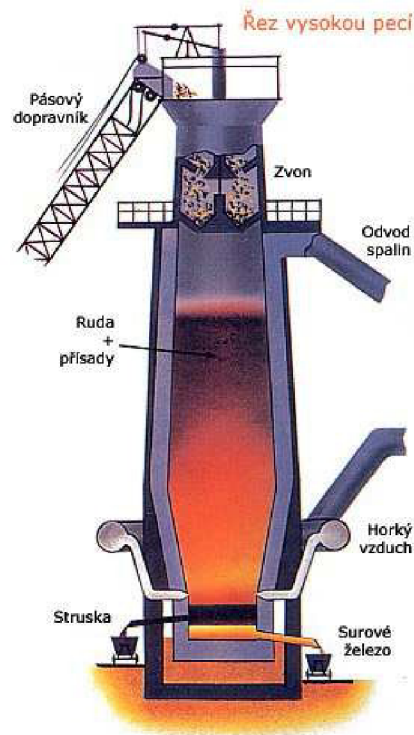
**Boro-sadrovec** z výroby kyseliny boritej obsahuje dihydrát síranu vápenatého a zlúčeninu bóru, ktorých obsah niekedy prevyšuje 10 hmotnostných percent. Produkty obsahujúce bór sú nebezpečnými odpadmi. V cemente boro-sadrovec predlžuje dobu tuhnutia a ovplyvňuje priebeh tvrdnutia.

## 3.6 Troska

Produktom mnohých vedľajších termických a spaľovacích procesov je troska. Medzi najznámejšie patria metalurgické trosky, ktoré vznikajú pri výrobách a rafináciách kovov. Zloženie týchto trosiek pozostáva z nekovových zložiek vsádzok (nečistoty, korózne produkty a pod.), z nespáliteľných častí paliva, čiastočiek odlúpených z vymurovaných pecí a produktov metalurgických reakcií v tavenine. Na povrchu taveniny vytvára tento materiál súvislú vrstvu. Hlavné delenie trosky je na železnú a neželeznú trosku. Neželezná troska je získaná z pracovania medi, niklu, fosforu a ďalších kovov. Pri železnej ide o trosku, ktorá je získaná z výroby surového železa a ocele. [17, 18] Použitie neželezných trosiek je obmedzené z dôvodu pomerne malého objemu výroby. Ako najčastejšie sa používa vysokopecná a oceliarska troska. [19]

### 3.6.1 Vysokopecná troska

Odpadovou surovinou pri výrobe železa vo vysokej peci je vysokopecná troska. Vzniká tavením vápenca, koksu a hlinitok-remičitanových zbytkov po redukcii železnej rudy. Až 0,6 ton trosky vzniká pri produkcii jednej tony železa. [20] Táto troska je vo všeobecnosti zložená z 30 – 50 % CaO, 28 – 40 % SiO<sub>2</sub>, 8 – 24 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1 – 18 % MgO. Z mineralogického hľadiska troska obsahuje až 40 minerálov. Najznámejšie sú minerály kremičitanu, hlinito-kremičitanu, hlinitanu a železitanu. [21] Fázové zloženie je ovplyvnené predovšetkým rýchlosťou chladenia troskotvorenej taveniny po odliatí z pece. Granulovaná troska s vysokým obsahom sklenenej fázy je pre alkalickú aktiváciu najvhodnejšia. Vzniká rýchlym chladením taveniny za použitia tlakovej vody. Takú trosku je možné aktivovať použitím alkalických roztokov, lebo má latentné hydraulické vlastnosti. [22]



Obrázok 6: Schéma vysokej pece [23]



## 3.7 Alkalicky aktivované spojivá

### 3.7.1 História alkalicky aktivovaných spojív

Už od začiatku minulého storočia sa rôzne výskumy zaoberali rôznym druhom spojív, ktoré využívali hydraulické tvrdnutie druhotných aluminosilikátových surovín pri použití alkálií. Ako prvý publikoval svoje poznatky týkajúce sa alkalickej aktivácie trosky nemecký Kuhl v 30. rokoch minulého storočia. Po prvej publikácii o tejto téme sa vydali ďalšie publikácie od rôznych autorov. Najrozsiahlejší výskum uskutočnil Purdon, ktorý vykonal za použitia sodných solí a hydroxidu sodného alkalickú aktiváciu trosky. [24] Asi najväčší posun v alkalickej aktivácii trosky zaznamenal prof. Gluchovský. Prof. Gluchovský bol na čele výskumného inštitútu na Ukrajine. Tento výskumný tím zaistil priemyselné využitie alkalicky aktivovanej trosky na Ukrajine a v Rusku už v roku 1964. [25] V roku 1990 v bývalom Sovietskom zväze v meste Novokuznetsk bol postavený prvý bytový dom z popolčekového a troskového alkalického materiálu. [26] Gluchovský sa zaoberal nielen alkalickou aktiváciou trosky, ale aj popolčeka, prírodných pucolánov a ílov. Pre tieto látky zaviedol termín geocement. Geocementom označoval jemne mleté aluminosilikátové suroviny, ktoré sú aktivované alkalickými roztokmi, vznikajúce ako odpad pri priemyselnej výrobe.



**Obrázok 7: Bytový dom z roku 1990 postavený z popolčekového a troskového alkalického materiálu v Rusku v meste Novokuznetsk [26]**

### 3.7.2 Princíp alkalickej aktivácie

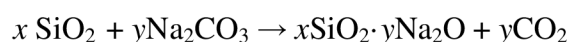
U trosky ide o latentne hydraulickú látku, ktorá pri styku s vodou nie je schopná hydratovať, teda tuhnúť a tvrdnúť. Avšak je možné celú hydratačnú reakciu vhodným aktivátorom aktivovať. Pre zmesový cement, ktorý obsahuje trosku sa používa ako aktivátor hydratácie hydroxid vápenatý  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ktorý vzniká pri hydratácii slinku alebo sadrovca. Výsledkom je materiál, ktorý má dlhšiu dobu tuhnutia a má nižšiu počiatočnú pevnosť. [27] Ako vhodnejšie aktivátory sa používajú napríklad hydroxidy, kremičitany alebo uhličitan draselný či sodný. Je možné samotný proces hydratácie ovplyvniť s viacerými faktormi, ako sú: vhodný aktivátor a jeho koncentrácia, vplyv vonkajších podmienok (teplota, tlak, vlhkosť) a jemnosť zomletej trosky. [28]



Princípom alkalickej aktivácie je, že pri úvodnej fáze hydratácie, keď vzniká prvý styk zrn s vodou, sa z povrchu zrn do vody uvoľňujú vápenaté ióny, čím vzniká zásaditý roztok  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Na povrchu zrn sa vytvára ochranný film, ktorý má nízky obsah  $\text{Ca}^{2+}$ . Ochranný film má za úlohu zabraňovanie difúzie vody, čím spomaľuje hydratáciu. [29,30] Aby sa iniciovala ďalšia reakcia, je nutné, aby sa zvýšilo pH zámesového roztoku ( $\text{pH} > 12$ ). Zvýšenie pH zámesového roztoku je možné dosiahnuť vznikom väčšieho množstva  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  alebo prídavkom alkalickeho aktivátora do zámesovej vody v prípade, ak ide o alkalicky aktivované aluminosilikáty. [31] V takomto prostredí sa začína rozpúšťanie amorfnej fázy trosky do roztoku. V nasledujúcej fáze sa kondenzuje CSH gél. Jeho charakter je daný typom použitého aktivátora, typom trosky a vonkajších podmienok. [32] Pomer C/S sa v tejto CSH fáze pohybuje okolo 0,6 – 1,0. Tento pomer je nižší ako pri CSH fáze vytvorenej pri hydratácii portlandského slínku ( $\text{C/S} = 1,5 - 2,0$ ). [33] Ak ide o aktiváciu trosky s roztokom vodného skla, tak dochádza ku vzniku CSH fázy, ktorá má viac amorfnejší charakter. Pri použití roztoku hydroxidu vzniká semikryštalický charakter CSH fázy. [34]

### 3.7.3 Vodné sklo

Pri vodnom skle ide o koloidný roztok alkalickej kremičitanov. Vzniká rozpustením sodno-kremičitanovej frity vo vode. Frita, alebo inak nazvaný pevný kremičitan sodný (PKS), je vyrobená tavením sklárskeho piesku s uhličitanom sodným v kontinuálnej vaňovej peci pri teplote 1 300 – 1 400 °C. Pri tavení prebieha reakcia [35]:



Po ochladení taveniny vzniká sklovitá hmota. Táto sklovitá hmota je za normálnych podmienok nerozpustná vo vode. Na rozpustenie frity vo vode je použitá zvýšená teplota a zvýšený tlak. V priemyselnej výrobe sa dosahujú tieto podmienky v stacionárnych alebo rotačných autoklávoch. Autoklávy sa natlakujú vodnou parou zvyčajne na tlak okolo 0,6 MPa. [36]

Ďalšou možnosťou výroby vodného skla je hydrotermálna reakcia. V autokláve sa za pomoci hydroxidu, vody, teploty a tlaku priamo rozpustí kremičitý piesok. Touto metódou je možné vyrábať len určité typy vodných skiel sodných. Pridávaním organických či anorganických aditív do procesu rozpúšťania v autokláve je možné vylepšovať parametre a vlastnosti vodných skiel.



Obrázok 8: Frita vzniknutá ochladením roztaveného sklárskeho piesku s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [37]

### 3.7.4 Alkalicky aktivovaná troska

Zmes jemne mletej trosky a alkalického aktivátora sa nazýva alkalicky aktivovaná troska. Ako alkalicky aktivátor sa najčastejšie používa roztok kremičitanu, hydroxidu alebo uhličitanu sodného a draselného. Zmes pôsobením vody samovoľne tuhne a tvrdne podobne ako portlandský cement a vzniká materiál s vynikajúcimi úžitkovými vlastnosťami. Vysokopečná troska vykazuje najvyššiu hydraulickú aktivitu. Tieto trosky zatiaľ nenašli uplatnenie a sú uskladňované v skládkach. Zahraničné skúsenosti potvrdzujú, že vysoké požiadavky, ktoré sú požadované na konštrukčný materiál, trosko-alkalické betóny spĺňajú. Dajú sa využiť i v prípadoch, keď bežné betóny nie sú príliš vhodné. Ide napr. o aplikácie, ktoré vyžadujú vysokú odolnosť materiálu proti pôsobeniu agresívnych chemických látok a vysokých teplôt alebo na solidifikáciu nebezpečných odpadových látok, či prípadne na uschovanie rádioaktívneho odpadu.

## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť popisuje všetky vhodné suroviny, receptúry a techniky použité pri príprave jednotlivých zmesí. V tejto kapitole sú taktiež uvedené testovacie metódy, ktorými boli stanovené vlastnosti pripravených vzoriek a vstupných surovín.

### 4.1 Použité suroviny

Pri príprave jednotlivých zmesí boli použité nasledujúce suroviny:

- popol zo spaľovne odpadov,
- portlandský cement (PC): CEM I 42,5 R,
- fluidný popolček mletý ložový, Poříčí K7,
- vysokopecná troska,
- štrk (4/8),
- odpad z výroby vodného skla (hydrotermálny spôsob),
- sadra z chemosadrovca,
- destilovaná voda.

### 4.2 Röntgenový difraktometer

Difrakčná analýza (XRD) je metóda, ktorá slúži na identifikáciu kryštalických látok a určuje ich jednotlivé fázy. Stanovenie môže byť zhoršené, ak materiál nie je tvorený len kryštalickými vzorkami.

Röntgenová difrakčná analýza vychádza z dvoch princípov. Podľa prvého ide o kryštalografické usporiadanie látok a pri druhom o interakciu röntgenového žiarenia s časticami, ktoré tvoria kryštalovú mriežku látok. Pri dopade monochromatického röntgenového žiarenia na kryštal dôjde ku difrakcii v prípade, ak je splnená Braggova podmienka. V prípade otáčania monokryštálu by žiarenie difraktované od určitej sústavy rovín vytvorilo difrakčný kužeľ s vrcholovým uhlom  $40^\circ$ . V mieste otáčania s jedným kryštálom je možné použiť veľmi jemne práškovú vzorku umiestnenú v kapiláre. V tomto prípade budú z veľkého množstva malých kryštálov vznikajú všetky smery natočenia rovín vzhľadom na dopadajúce žiarenie. Ku difrakcii žiarenia dôjde v smeroch, kde je splnená Braggova podmienka. [40]

#### **Braggova podmienka:**

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

- $\lambda$  – vlnová dĺžka röntgenového žiarenia,
- $n$  – celé číslo,
- $d_{hkl}$  – vzdialenosť dvoch susedných rovín v kryštále,
- $\theta$  – uhol difrakcie röntgenového žiarenia.

Z experimentálnej röntgenovej difrakčnej analýzy boli získané výsledky fázového zloženia a percentuálneho zastúpenia jednotlivých fáz v popole z komunálneho odpadu. K odpočítaným hodnotám v tabuľke 4 je v prílohe priložený korešpondujúci röntgenogram na obrázku 11.

**Tabuľka 5: Percentuálne zastúpenie a fázové zloženie popola z komunálneho odpadu (semikvantitatívne)**

Fáza	Chemické zloženie	Percentuálne zastúpenie [%]
Kalcit	CaCO <sub>3</sub>	15
Kremeň	SiO <sub>2</sub>	28
Ettringit	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O	10
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1
Muskovit	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH)	10
Larnit	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7
Akermanit-Gehlenit	Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )(Si <sub>1,5</sub> Al <sub>0,5</sub> O <sub>7</sub> )	9
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8
Ortokals	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4
Hydrocalumit	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	3
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	2

### 4.3 Sitový analyzátor

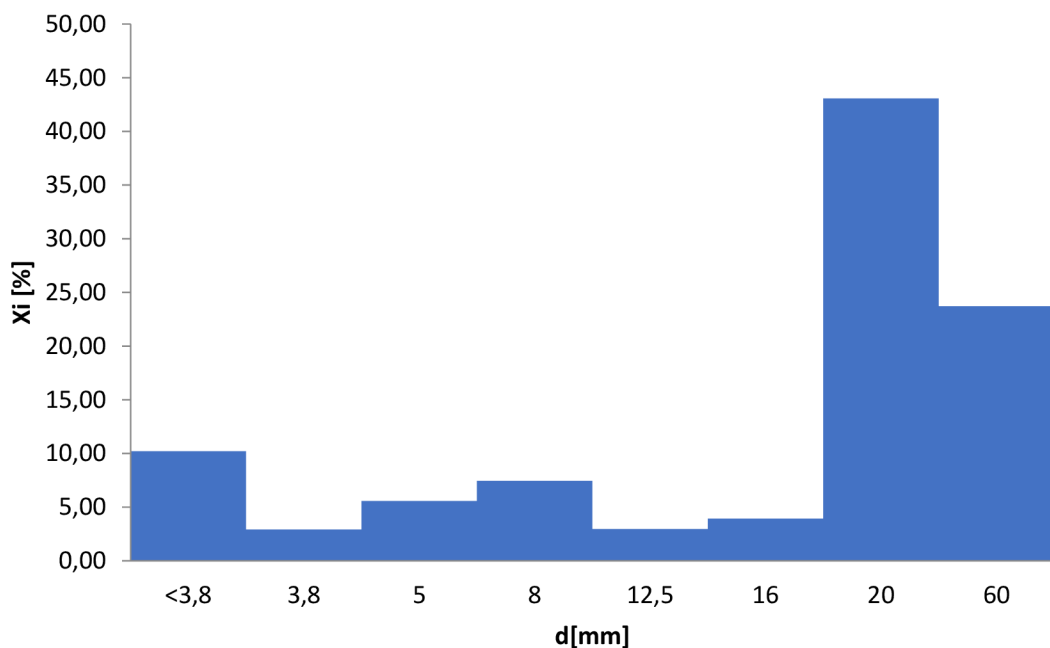
Sitový analyzátor patrí medzi najstaršie metódy charakterizácie prášku na základe veľkosti častíc. Princípom tejto metódy je zoradenie sita so štvorcovými otvormi (oká) so stúpajúcim stupňom hrubosti. Najčastejšie sú tieto sitá vyrobené z bronzu, z mosadze či z nylonu.

Na horné sito, ktoré má najväčšie oko, sa umiestňuje analyzovaný prášok a celý systém je podrobený štandardnému dobu trepania. Materiál zachytený na jednotlivých stupňoch hrubosti je presne zvážený. Výsledkom tejto analýzy je podiel prášku (v hmotnostných percentách), ktorý odpovedá jednotlivému veľkostnému rozmedziu medzi dvoma susednými sitami.

**Tabuľka 5: Hmotnosť jednotlivých frakcií popola z komunálneho odpadu**

Číslo sita	1	2	3	4	5	6	7	8	Súčet
Veľkosť oka [mm]	0,0	3,8	5,0	8,0	12,5	16,0	20,0	60,0	–
Zbytok na site $m_i$ [g]	51,0	14,6	27,8	37,3	14,8	19,6	215,3	118,6	499,0
Zbytok na site $x_i$ [%]	10,2	2,9	5,6	7,5	3,0	3,9	43,1	23,7	99,9
Celkový zbytok na site $Z_i$ [g]	498,9	447,9	433,3	405,5	368,3	353,5	333,9	118,6	–

Číslo sita	1	2	3	4	5	6	7	8	Súčet
<b>Celkový zbytok na site <math>Z_i</math> [%]</b>	99,8	89,6	86,7	81,1	73,7	70,7	66,8	23,7	–
<b>Celkový prepád <math>P_i</math> [g]</b>	0,0	51,0	65,5	93,4	130,6	145,4	165,0	380,3	–
<b>Celkový prepád <math>P_i</math> [%]</b>	0,0	10,2	13,1	18,7	26,2	29,1	33,1	76,2	–
<b>Z + P [%]</b>	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	–



**Graf 1 : Histogram medzisietnych frakcií popola komunálneho odpadu**

#### 4.4 Hydraulický lis na mechanické testovanie

Medzi rozhodujúce faktory pri použití materiálu v praxi patria mechanické vlastnosti. Kompozity na báze portlandského cementu, sadry, vápna atď. sa väčšinou chovajú ako materiály krehké. Na rozdiel od kovov sa až do svojho porušenia deformujú len pružne a plastická deformácia môže byť zanedbateľná. Pružnú deformáciu krehkého telesa môžeme v celom rozsahu pevnosti (napr. namáhanie v ťahu) vyjadriť Hookovým zákonom:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

$\sigma$  – pôsobiace napätie [Pa],

$E$  – Youngov modul pružnosti v ťahu [Pa],

$\varepsilon$  – relatívna deformácia ( $\varepsilon = \Delta l \cdot l^{-1}$ ).

Ak dôjde k prekročeniu medzného napätia, tak teleso z krehkého materiálu sa náhle poruší tzv. krehkým lomom.

Pevnosti v tlaku a v ťahu pri ohybe boli pri pripravených vzorkách testované s využitím lisu DESRREST 3310. Pri pevnostných skúškach bol dodržaný priebeh v súlade s normou ČSN EN 196-1. Všetky skúšky boli prevedené na trámikoch s rozmermi 40 × 40 × 160 mm.



Pevnosti boli merané po jednom, siedmich a 28 dňoch.

**Obrázok 9: Hydraulický lis použitý na mechanické testovanie**

#### 4.5 Postup prípravy vzoriek

Všetky skúšobné trámiky boli vždy pripravené plnením do železných foriem s rozmermi 40 × 40 × 160 mm. Testovalo sa uplatnenie tuhých zbytkov zo spaľovni komunálnych odpadov so systémami na báze portlandského cementu, vápna, sadry a za pomoci alkalickéj aktivácie vysokopecnej trosky. Pri trámikoch na báze portlandského cementu sa cement najprv miešal s vodou. Toto miešanie trvalo zhruba minútu. Až po prvotnom zmiešaní sa pridával popol zo spaľovne odpadov. Po 30 sekundách bolo miešanie prerušené a očistila sa miešačka. Následne sa v miešaní pokračovalo počas 1 minúty, opäť sa očistila miešačka a miešanie bolo dokončené rýchlym miešaním počas 30 sekúnd. Celý proces miešania trval cca. 3 minúty. V druhej etape sa skúmala zmes na báze fluidného popolčeka mletého. Pridával sa popolček fluidný ložový mletý: Poříčí lože K7. Príprava trámikov sa líšila od zmesi na báze portlandského cementu v tom, že popolček sa najprv zmiešal s popolom zo spaľovne odpadov počas 1 minúty, aby vznikla homogénna zmes, až následne sa pridávala voda a nasledoval proces pomalého miešania počas 1 minúty a rýchleho miešania – 30 sekúnd. Zvyšujúcim sa zastúpením fluidného popolčeka sa kvôli spracovateľnosti musela postupne pridávať voda. V tretej etape sa skúmala alkalická aktivácia vysokopecnej trosky. V alkalicky aktivovanom systéme bol použitý ako alkalický aktivátor zbytok z výroby vodného skla „autoklávovým spôsobom“ porézny veľmi jemný piesok s cca 50 % kremičitanom sodným. Technológia prípravy spočívala v tom, že presne udané množstvo odpadného vodného skla sa zmiešalo s vodou počas 1 minúty. Následne sa pridávala troska zmiešaná s popolom z komunálneho odpadu a štrk 4/8. Nasledoval proces



pomalého a rýchleho miešania ako je vyššie popísane. Bola vyskúšaná zmes zmiešaním len vodného skla a popola (AAB), avšak táto zmes nepreukazovala žiadne merateľné pevnosti. Ako posledné sa skúmal systém na báze sadry z chemosadrovca. Príprava zmesi sa nelíšila od prípravy zmesi na báze vápna. Energosadrovec sa zmiešal s popolom z komunálneho odpadu počas 1 minúty a následne sa pridávala voda. Po pridaní vody nasledoval proces pomalého a rýchleho miešania. Táto reakcia prebiehala veľmi rýchlo a spotreba vody sa zvyšovala s rastúcim zastúpením sadry v zmesi. Pred použitím bol popol z komunálneho odpadu presitovaný ručne v site s okom 1,5 mm, pri alkalicky aktivovanom materiáli sa však používal nepresitovaný popol.

Pripravená zmes bola následne naplnená do foriem a položená k zhutneniu na vibračný stolík na dobu 90 sekúnd. Po zhutnení boli trámiky presne zarovnané a vložené do polyetylénového sáčku. Po 24 hodinách boli trámiky odformované a uložené do vlhkostnej komory, kde boli uskladnené do príslušných dní na pevnostné merania. Do vlhkostnej komory však po 7 dňoch nebola vrátená zmes s alkalickou aktiváciou materiálu, a to z dôvodu simulovania uplatnenia v praxi.



**Obrázok 10: Vyrobené trámiky zo systému na báze portlandského cementu a fluidného popolčeka**

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tejto kapitole sú popísané a diskutované výsledky prevedených experimentov.

### 5.1 Systémy na báze portlandského cementu

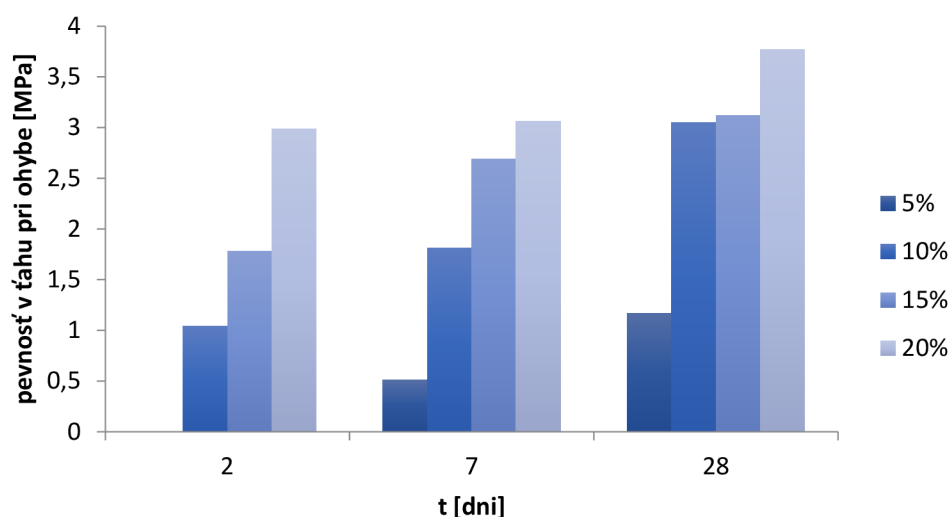
Tieto experimenty preverujú možnosti využitia portlandského cementu ako spojiva pre systémy s tuhými zbytkami zo spaľovne komunálneho odpadu. Boli vyhotovené vzorky v pomeroch, ktoré sú znázornené v tabuľke 6. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 7 a v grafoch 2 a 3.

Tabuľka 6: Zastúpenie vzoriek v zmesi na báze portlandského cementu

Vzorka (zmes)	5%	10%	15%	20%
Popol [g]	1900	1800	1360	1280
CEM 42,5 R [g]	100	200	240	320
Voda [g]	170	170	135	140

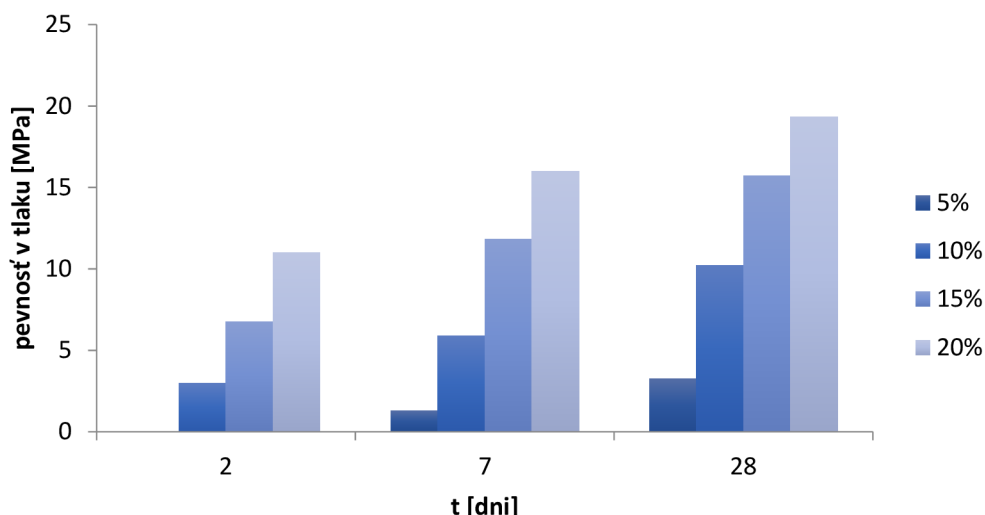
Tabuľka 7: Mechanické vlastnosti zmesi portlandského cementu a popola z komunálneho odpadu

Zmes: PC + popol	48 hodinová pevnosť		7 dňová pevnosť		28 denná pevnosť	
	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe [MPa]	Tlak [MPa]
PC 5 %	0	0	0,5	1,3	1,2	3,3
PC 10 %	1,0	3,0	1,8	5,9	3,1	10,2
PC 15 %	1,8	6,8	2,7	11,8	3,1	15,7
PC 20 %	3,0	11,0	3,1	16,0	3,8	19,4



Graf 2: Závislosť pevnosti v ťahu pri ohybe na percentuálnom zastúpení portlandského cementu





**Graf 3: Závislosť pevnosti v tlaku na percentuálnom zastúpení portlandského cementu**

Prvá skúška pevnosti prebiehala až po 48 hodinách, a to z dôvodu ochránenia trámikov. Vyhotovená zmes z 5 % pridaním cementu nevykazovala ešte po 24 hodinách dostatočnú pevnosť na odformovanie. Pevnosti v tlaku sa so zvyšujúcim pomerom portlandského cementu po 1 až 28 dňoch lineárne zvyšujú. Maximálnu pevnosť v tlaku po 28 dňoch (19,4 MPa) dosiahla zmes s 20% zastúpením portlandského cementu. Svoje využitie vzhľadom k dosiahnutým pevnostiam veľmi pravdepodobne mohli nájsť i ostatné testované zmesi s nižšími prídavkami portlandského cementu.

## 5.2 Systémy na báze fluidného popolčeka mletého ložového

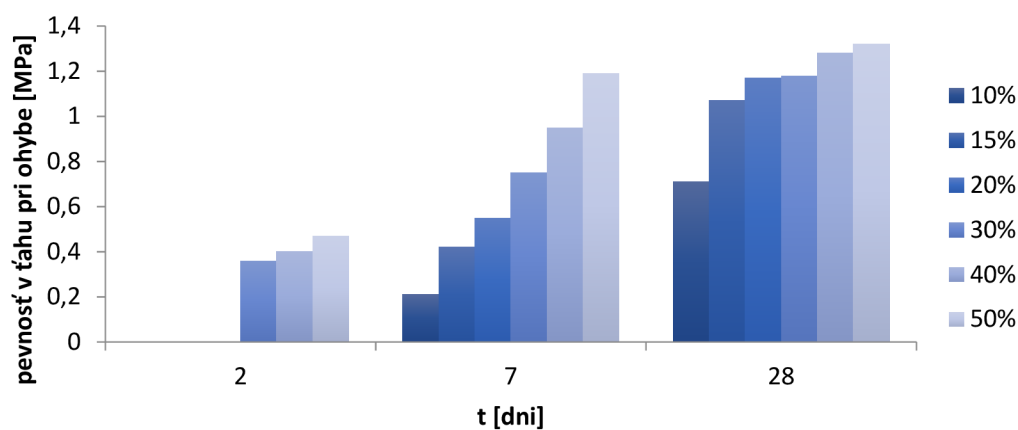
Tieto experimenty preverujú možnosti využitia mletého fluidného ložového popolčeka ako spojiva pre systémy s tuhými zbytkami zo spaľovne komunálneho odpadu. Boli vyhotovené vzorky v pomeroch, ktoré sú znázornené v tabuľke 8. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 9 a v grafoch 4 a 5.

**Tabuľka 8: Zastúpenie vzoriek v zmesi na báze vápna**

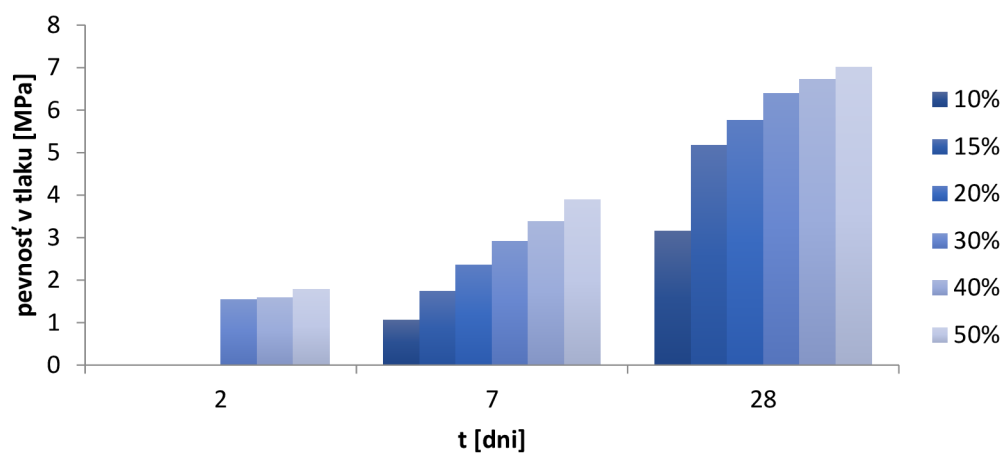
Vzorka (zmes)	10%	15%	20%	30%	40%	50%
Popol [g]	1440	1360	1280	1120	960	800
FP ložový mletý[g]	160	240	320	480	640	800
Voda [g]	140	145	145	160	185	225

Tabuľka 9: Mechanické vlastnosti zmesi fluidného popolčeka ložového mletého a popola z kom. odpadu

Zmes: FP mletý +popol	24 hodinová pevnosť		7 dňová pevnosť		28 denná pevnosť	
	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe [MPa]	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]
FP 10 %	0	0	0,2	1,0	0,7	3,2
FP 15 %	0	0	0,4	1,7	1,1	5,2
FP 20 %	0	0	0,6	2,4	1,2	5,8
FP 30 %	0,4	1,5	0,8	2,9	1,2	6,4
FP 40 %	0,4	1,6	1,0	3,4	1,3	6,7
FP 50 %	0,5	1,8	1,2	3,9	1,3	7,0



Graf 4: Závislosť pevnosti v ťahu pri ohybe na percentuálnom zastúpení fluidného popolčeka



Graf 5: Závislosť pevnosti v tlaku na percentuálnom zastúpení fluidného popolčeka

Prvá skúška pevnosti prebiehala po 48 hodinách. Aj keď zmesi s 10 – 20% obsahom mletého popolčeka ešte nevykazovali merateľné pevnosti, za 48 hodín nadobudli dostatočnú pevnosť na odformovanie. Pevnosti v tlaku sa so zvyšujúcim pomerom mletého popolčeka po 2 až 28 dňoch lineárne zvyšujú. Najvyššiu pevnosť po 28 dňoch (7,0 MPa) vykazovala zmes s 50% zastúpením fluidného popolčeka. Celkovo možné povedať, že experiment priniesol relatívne uspokojujúce výsledky a tento materiál je potencionálne využiteľný napr. v stavebníctve ako betónové tvárnice.

### 5.3 Alkalická aktivácia

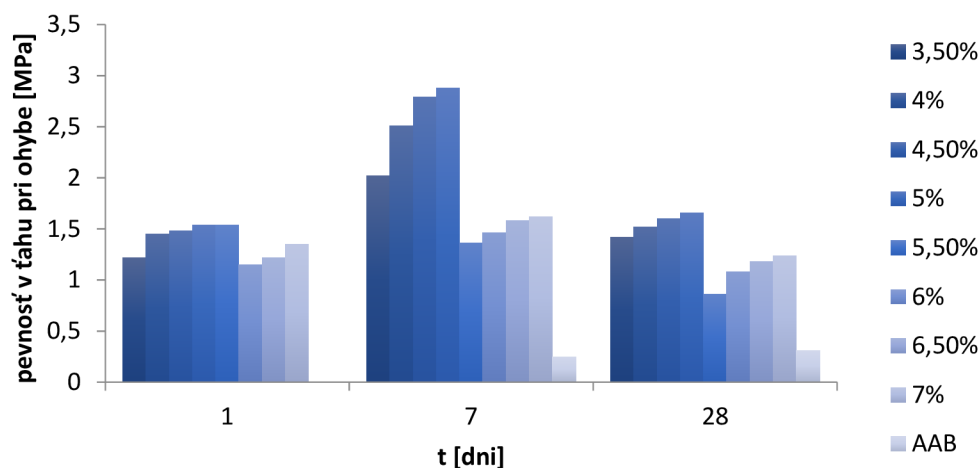
Tieto experimenty preverujú možnosti využitia alkalickéj aktivácie vysokopecnej trosky v systéme s tuhými zbytkami zo spaľovne komunálneho odpadu. Boli vyhotovené vzorky v pomeroch, ktoré sú znázornené v tabuľke 10. Dosiachnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 11 a v grafoch 6 a 7. V alkalicky aktivovanom systéme bol použitý ako alkalický aktivátor zbytok z výroby vodného skla „autoklávovým spôsobom“ porézny veľmi jemný piesok s cca 50 % kremičitanom sodným.

Tabuľka 10: Zastúpenie vzoriek v alkalicky aktivovanom materiáli

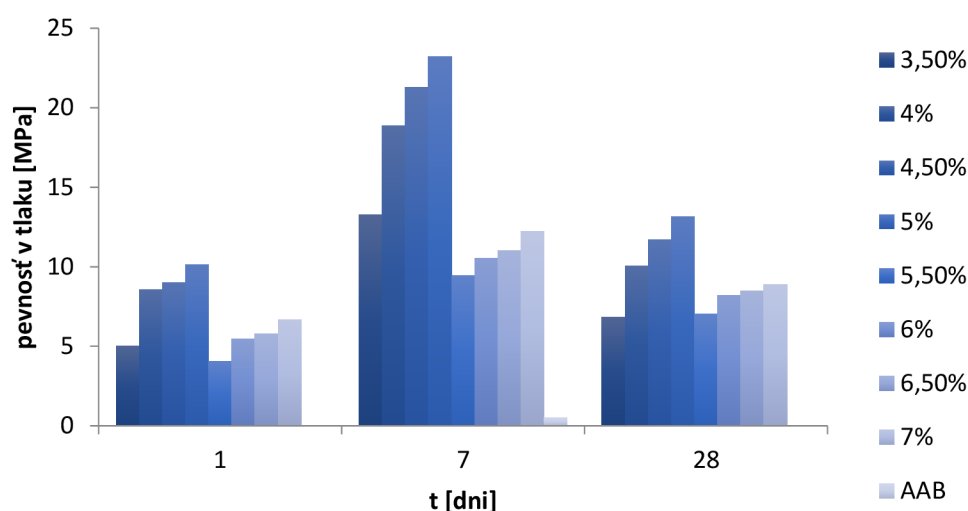
Vzorka (zmes)	3,50%	4%	4,50%	5%	5,50%	6%	6,50%	7%	AAB
Troska [g]	400	360	327	300	277	257	240	225	0
4/8 štrk [g]	81	146	199	243	280	313	340	365	0
Popol [g]	1070	1070	1070	1070	1070	1070	1070	1070	1070
Vodné sklo [g]	448	403	366	336	310	288	269	252	503
Voda [g]	94	85	77	71	65	60	60	63	106

Tabuľka 11: Mechanické vlastnosti alkalickéj aktivácie zmesi trosky, štrku a popola z kom. odpadu

Zmes: Alkal. aktivácia	24 hodinová pevnosť		7 dňová pevnosť		28 denná pevnosť	
	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe	Tlak [MPa]
AA 3,5 %	1,2	5,0	2,0	13,3	1,4	6,8
AA 4,0 %	1,5	8,6	2,5	18,9	1,5	10,1
AA 4,5 %	1,5	9,0	2,8	21,3	1,6	11,7
AA 5,0 %	1,5	10,1	2,9	23,2	1,7	13,2
AA 5,5 %	1,5	4,1	1,4	9,5	0,9	7,0
AA 6,0 %	1,2	5,5	1,5	10,5	1,1	8,2
AA 6,5 %	1,2	5,8	1,6	11,0	1,2	8,5
AA 7,0 %	1,4	6,7	1,6	12,2	1,2	8,9
AAB	0	0	0,3	0,5	0,3	0



**Graf 6: Závislosť pevnosti v ťahu pri ohybe na percentuálnom zastúpení tuhých prímiesí**



**Graf 7: Závislosť pevnosti v tlaku na percentuálnom zastúpení tuhých prímiesí**

Prvá skúška pevnosti prebiehala po 24 hodinách. Tieto zmesi boli vyhotovené v dvoch rôznych dňoch. Prvý deň boli zhotovené trémie tak, aby hmotnosť alkalického aktivátora činila 3,5 % – 5% z hmotnosti trosky. Druhý deň boli zhotovené trémie od 5,5 % – 7 % a jedna zmes popola z komunálneho odpadu a alkalického aktivátora (AAB). Zmes vyrobená prvý deň bola uložená na prvých sedem dní do komory s ohrevom a vysokou vlhkosťou vzduchu. Je badateľné značné zvýšenie pevnosti oproti zmesiam, ktoré boli vyrobené druhý deň a neboli vložené do vlhka. U zmesi od 5,5 % do 7 % boli badateľné stopy po mikrotrhlinách a zmršťovaní. Po siedmich dňoch boli zmesi od 3,5 % – 5 % zastúpením alkalického aktivátora uložené na vzduch. To zapríčinilo značné zníženie pevnosti po 28 dňoch. Najvyššiu pevnosť (23,2 MPa) dosiahla zmes s 5% zastúpením alkalického aktivátora po 7 dňoch. Zaujímavé by bolo zistenie pevností po 60 a viacej dňoch, kde by bolo možné vysledovať, či pokles pevností sa už zastavil, alebo pokračoval ďalej.

## 5.4 Sadra z chemosadrovca

Tieto experimenty preverujú možnosti využitia sadry z chemosadrovca ako spojiva pre systémy s tuhými zbytkami zo spaľovne komunálneho odpadu. Boli vyhotovené vzorky v pomeroch, ktoré sú znázornené v tabuľke 12. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 13 a v grafoch 8 a 9.

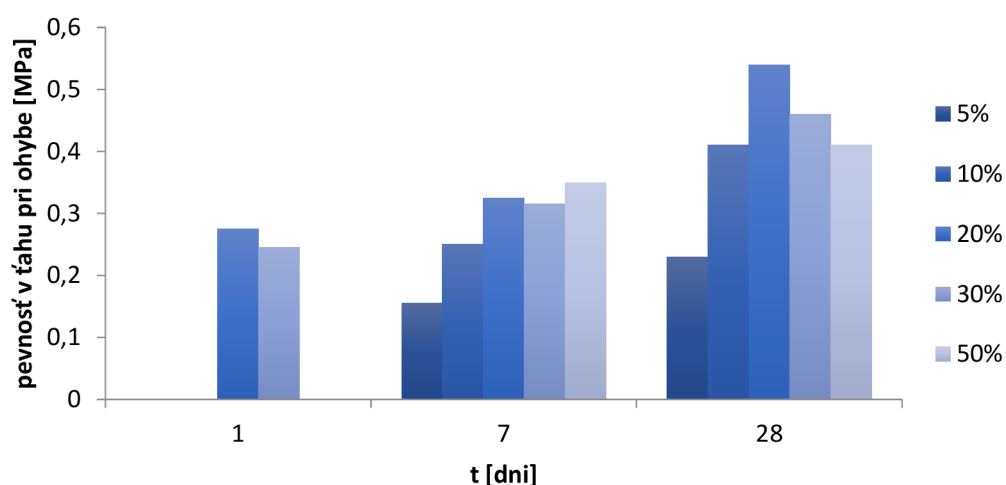
Použitý experimentálny hemihydrát bol pripravený sušením chemosadrovca z výroby kyseliny sírovej. Sušenie prebiehalo po dobu 5 hodín pri teplote 140°C v sušiarňi nútenou konvekciou.

Tabuľka 12: Zastúpenie vzoriek v zmesi na báze sadry

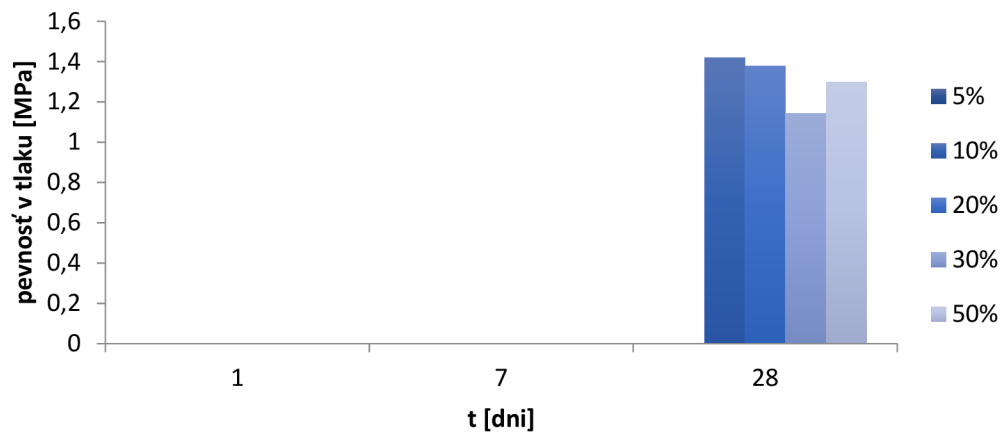
Vzorka (zmes)	5%	10%	20%	30%	50%
Popol [g]	3040	2880	2560	2240	960
Sadra [g]	160	320	640	960	960
Voda [g]	340	360	380	420	580

Tabuľka 13: Mechanické vlastnosti zmesi sadry z chemosadrovca a popola z kom. odpadu

Zmes: Sadra + popol	24 hodinová pevnosť		7 dňová pevnosť		28 denná pevnosť	
	Ťah pri ohybe [MPa]	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe [MPa]	Tlak [MPa]	Ťah pri ohybe [MPa]	Tlak [MPa]
S 5 %	0	0	0,2	0	0,2	0
S 10 %	0	0	0,3	0	0,4	1,4
S 20 %	0,3	0	0,3	0	0,5	1,4
S 30 %	0,2	0	0,3	0	0,5	1,1
S 50 %	0	0	0,4	0	0,4	1,3



Graf 8 : závislosť pevnosti v ťahu pri ohybe na percentuálnom zastúpení sadry



**Graf 9 : závislosť pevnosti v tlaku na percentuálnom zastúpení sadry**

Prvá skúška pevnosti prebiehala po 24 hodinách, avšak ani jedna zmes nevykazovala merateľné pevnosti. Pri 7-dňovej pevnosti naďalej neboli merateľné žiadne pevnosti. Po 28 dňových meraniach boli maximálne namerané pevnosti maximálne 1,42 MPa.

Táto sada experimentov overila, že sadrové spojivo nie je pre systémy s obsahom popola z komunálneho odpadu vhodné. Je to spôsobené pravdepodobne veľkým množstvom vylúhovaných zložiek do rozrábacej vody, ktoré potlačujú procesy pri tuhnutí a tvrdnutí sadry. V budúcnosti by bolo vhodné otestovať možnosti potlačenia týchto efektov prídavkom vhodných prísad či prímiesí.

## 6 ZÁVER

Bakalárska práca sa zaoberala riešením uplatnenia tuhých zbytkov zo spaľovní odpadov, predovšetkým v stavebníctve. Boli skúmané rôzne systémy na báze portlandského cementu, na báze fluidného popolčeka mletého ložového, alkalicky aktivovaných systémoch s obsahom vysokopecnej trosky a sadry z chemosadrovca. Práca je prvotným štúdiom tohto materiálu a preto sa opiera o najjednoduchšie charakteristiky-pevnosti. Pre posúdenie vhodnosti spojiva sú vyhodnocované pevnosti v ťahu za ohybu a tlaku u pripravených skúšobných trámikoch.

V systéme na báze portlandského cementu bol použitý portlandský cement CEM I 42,5R. Pri vzorkách je badateľný lineárny rast zvyšujúcim sa pomerom portlandského cementu. Boli skúmané 5%, 10%, 15%, 20% pomery. Najvyššiu pevnosť po 28 dňoch dosiahlo 20% zastúpenie portlandského cementu. Hodnota pevnosti v tlaku dosiahla 19,4 MPa. Avšak zaujímavé pevnosti dosiahli aj vzorky s 10% a 15% zastúpením. Pevnosť v tlaku pre 10% zastúpenie dosiahla 10,2 MPa a pre 15% zastúpenie 15,7 MPa. Z pohľadu využitia v stavebníctve sú dostačujúce už v pevnosti pre 10% zastúpenie. Na skúšobných trámikoch neboli badateľné stopy zmrašťovania. Do budúca by mohli byť využívané tieto prímеси, ale boli by ešte potrebné mnohé analýzy a testy.

V systéme na báze fluidného popolčeka ložového mletého bol použitý popolček: Poříči lože K7. Boli skúmané rôzne pomery zastúpenia fluidného popolčeka: 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%. Pri vzorkách je badateľný lineárny rast zvyšujúcim sa pomerom fluidného popolčeka. Najvyššiu pevnosť dosiahlo 50% zastúpenie, to bolo zapríčinené obsahom voľného vápna v popolčeku. Maximálna hodnota pevnosti v tlaku dosiahla 7 MPa. V budúcnosti by mohlo nájsť uplatnenie aj tento systém na báze fluidného popolčeka. Avšak je potrebná rada testov a analýz. Veľkým plusom tohto systému by v budúcnosti mohla byť skutočnosť, že obe zložky sú druhotnými surovinami, ktoré sú súčasnosti bez úžitku deponované.

V alkalicky aktivovanom systéme bol použitý ako alkalický aktivátor zbytok z výroby vodného skla „autoklávovým spôsobom“ porézny veľmi jemný piesok s cca 50 % kremičitanom sodným. Boli skúmané rôzne pomery zastúpenia hmotnosti alkalického aktivátora ku hmotnosti trosky. Vyrobené zmesi obsahovali 3,5 % – 7,0 % alkalického aktivátora vždy s polpercentným navýšením. Trámiky od 3,5 % – 5,0 % boli vložené do komory s ohrevom a vysokou vlhkosťou vzduchu. To zapríčinilo vysoký nárast pevnosti v tlaku oproti trámikom 5,5 % – 7 % zastúpením alkalického aktivátora, ktoré boli voľne položené na vzduchu. Pokiaľ ide o zmesi, ktoré boli voľne položené na vzduchu, boli okom badateľné mikrotrhliny na povrchu, čo zapríčinilo zníženie pevnosti v tlaku. Po 7 dňoch boli uložené voľne na vzduch všetky trámiky. Pri trámikoch, ktoré boli voľne uložené na vzduchu, je badateľný značný pokles pevnosti v tlaku po 28 dňoch. Pokles pevnosti tlaku je viditeľný aj na trámikoch, ktoré boli po celý čas na vzduchu. Zníženie pevnosti bolo zapríčinené odstránením fyzikálne viazanej vody, pri ktorom nastali v štruktúre materiálu trhliny a defekty a nastalo zmrašťovanie. Tomuto dejú by sa mohlo predísť rosením alebo aplikovaním parotesných látok, ktoré vytvoria ochranný film na povrchu betónu. Najvyššiu pevnosť (23,2 MPa) dosiahla zmes s 5% zastúpením vodného skla po 7 dňoch, avšak po 28 dňoch bola pevnosť už iba 13,2 MPa. Využitie do budúca by tento systém mohol mať ako náhrada cementu. Potrebné by bolo zanalyzovať dilatáciu a vhodnými aditívami zabrániť mikrotrhlinám v systéme.

V systéme na báze sadry bola použitá sadra z chemosadrovca. Použitý experimentálny hemihydrát bol pripravený sušením chemosadrovca z výroby kyseliny sírovej. Boli skúmané

rôzne pomery zastúpenia sadry: 5%, 10%, 20%, 30%, 50%. Vzorky vykazujú minimálne merateľné pevnosti až po 28 dňoch. Najvyššiu hodnotu dosahuje zmes s 10% zastúpením sadry (1,4 MPa). Táto sada experimentov overila, že sadrové spojivo nie je pre systémy s obsahom popola z komunálneho odpadu vhodné. Pravdepodobne to bolo zapríčinené veľkým množstvom vylúhovaných zložiek do rozrábacej vody, ktoré potlačujú procesy pri tuhnutí a tvrdnutí sadry. V budúcnosti by bolo vhodné otestovať možnosti potlačenia týchto efektov prídavkom vhodných prísad či prímiesí.

Výsledky dosiahnuté v tejto práci ukazujú na skutočnosť, že pri použití vhodného spojiva je možné dosiahnuť relatívne dobré mechanické vlastnosti testovaných vzoriek. Do budúca by bolo dobré vo výskume spracovania druhotných surovín pokračovať a zamerať sa i na ďalšie aspekty ako sú vylúhovateľné prvky, odolnosť proti poveternostným vplyvom a pod.



## 7 LITERATÚRA

- [1] Technologický reťazec [online]. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <http://www.odpadjeenergie.cz/vyroba-energie/proces/technologicky-retezec>
- [2] Historie spalovani [online]. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <http://www.sako.cz/stranka/cz/142/historie-spalovani/>
- [3] Spalovna [online]. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spalovna>
- [4] Základná schéma spalovni [online]. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: [http://images.slideplayer.cz/41/11203285/slides/slide\\_12.jpg](http://images.slideplayer.cz/41/11203285/slides/slide_12.jpg)
- [5] Schachermayer E., Bauer G., Ritter E., Brunner P.H. Messung der Güter und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage, Umweltbundesamt, Wien 1995
- [6] ČSN EN 197-1 ed.2 . Cement část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: ČSNI, 2012.
- [7] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s
- [8] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. ISBN 80-867-6939-9.
- [9] HEIDELBERG CEMENT GROUP. *Příručka technologa Beton: Suroviny - Výroba - Vlastnosti*. 1. vyd. 2010.
- [10] VÉLÉ, I., Odsíření při vícestupňovém fluidním spalování, Energetika, roč. 38, č. 4, 1988, pp.176-181.
- [11] BRANDŠTETR, J., ŠIMEK, Z., Composition and Properties of Solid Residues of Bed Coal Combustion. In: Proceedings of the First International Conference „Alkaline Cements and Concretes“, Vol. 1, pp. 559-584, Sci. Res. Inst. of Binders, Kiev (Ukraine), 1994.
- [12] KALINA, M. Kompozitní materiály na bázi tuhých zbytků fluidního spalování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 520 s
- [13] Chandara Chea, Azizli Khairun Azizi Mohd, Ahmad Zainal Arifin, Sakai Etsuo. Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement. *Waste*
- [14] Ettringite Formation and the Performance of Concrete. *Portland cement association* [Online Early Access]. Published Online: 2001.
- [15] WEIGLOVÁ, J. *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany pro přípravu kompozitů*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [16] SKOUPIL, Z. *Vývoj sádrových prvků jako součásti komplexního příčkového systému*. Brno, 2012 Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. GLUCHOVSKY, V. D., PACHOMOV V. A. Šlakošočločnyje cementy i betony, Budivel'nik, Kijev, 1978.

- [17] SMITH, K.D., MORIAN, D.A., VAN DAM, T.J. *Use of Air-Cooled Blast Furnace Slag as Coarse Aggregate in Concrete Pavements— A Guide to Best Practice*. FWA- HIFF-009, Federal Highway Administration, 2012, s. 1–36.
- [18] DAVIDOVITS, J. Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries, *World Resource Review*, Vol. 6, No 2, pp 263-278, 1994.
- [19] CAVALIER, G., SANDREA-DEUDON, M. *Rev. Metall.* 85, 1960.
- [20] TALLING, B., KRIVENKO P. Blast Furnace Slag – The Ultimate Binder, In: *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, New Jersey, Noyes Publications, 1997, pp. 235-289
- [21] BRANECKÁ, J. *Výroba železa*. Učebnice chemie pro 8. ročník ZŠ [online], dostupné z: <http://www.zschemie.euweb.cz/zelezo/zelezo3.html>
- [22] MOTZ, H., GEISLER, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. Duisburg, 2001.
- [23] ADOLF, Z., BAŽAN, J. Utilization of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials, *VŠB Ostrava*, 2007. 41, 42,43,44,22,45,46,47
- [24] PAVLENKO S. I., KULAGIN A. Development and Use of Fine Cementless Slag Concrete from Secondary Mineral Resources in Russia, 3<sup>rd</sup> International Symposium Non Traditional Cement and Concrete, Brno, 2008, 554-559.
- [25] ROVNANÍK, P. *Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv*. ISBN: 8021445122, Fakulta stavební, VUT v Brně. 2012.
- [26] HAMMERLING, D.M. *Calcium Sulfide in Blast Furnace Slag Used as Concrete Aggregate*. M.S. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, MI, 1999.
- [27] ADOLF, Z., BAŽAN, J. Utilization of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials, *VŠB Ostrava*, 2007. 41, 42,43,44,22,45,46,47
- [28] FRÝBORTOVÁ, I. Effect of composition and dosage of potassium activator on the mechanical properties of alkali-activated slag. *JUNIORSTAV 2008, 10. Odborná konference doktorského studia*, Brno, 2008, s. 323.
- [29] RAJESH, D.V.S.P., NARRENDER REDDY, A., VENKATA TILAK, U., RAGHAVENDRA, M. Performance of alkali activated slag with various alkali activators. *International Journal of Innovative Research in Science*, vol. 2, 2013, s. 378–386.
- [30] ROVNANÍK, P. *Vliv působení vysokých teplot na stavební materiály na bázi alkalicky aktivovaných aluminosilikátových pojiv*. ISBN: 8021445122, Fakulta stavební, VUT v Brně. 2012.
- [31] SHI, C, DAY RL. Selectivity of alkaline activators for the activation of slags. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 18, 1996, s. 8–14.
- [32] GILIAM T.M., WILES C.C. Stabilisation and solidification of hazardous, radioactive and mixed waste. ASTM, 1996. s. 730.

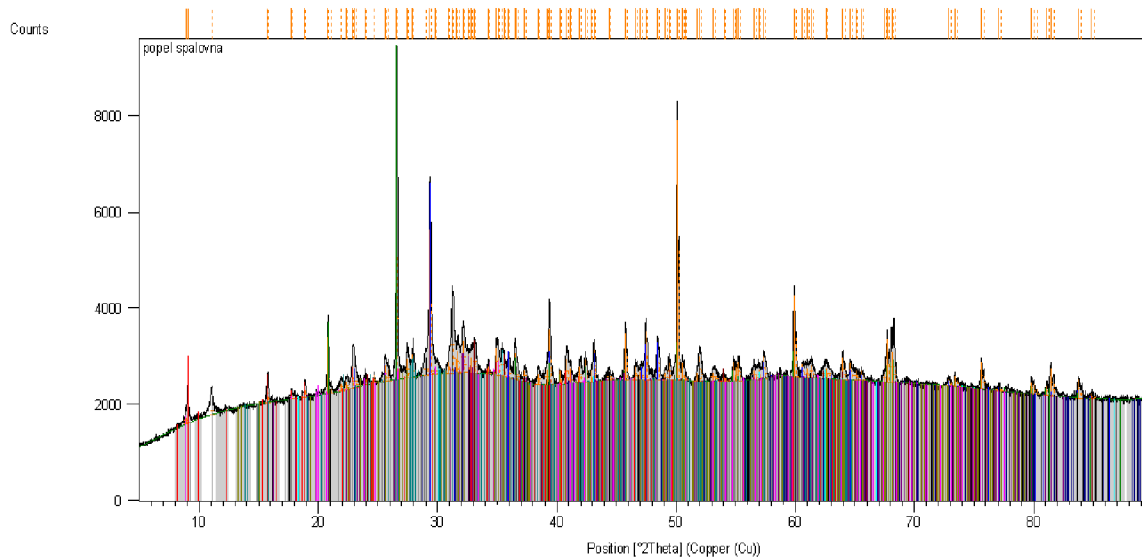
- [33] WANG, S.-D., SCRIVENER, K. L. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research*. vol. 33, 2003, s. 769–774.
- [34] ANTOŠ, P., BURIAN, A. *Vodní sklo - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Silchem, Ústí nad Labem, 2002.
- [35] ANTOŠ, P., KOUTNÍK, P. *Alkalické aktivátory metakaolinu*. Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2008.
- [36] Glazura s.r.o. *Frity*. [Online], dostupné z: <http://www.glazura.cz/pics/frity/frity-01-small.jpg>.
- [37] MÁTL, L. *Využití RTG difrakční části kombinovaného RTG analyzátoru při výrobě cementu*. brno, 2002. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [38] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [39] Rentgenová fluorescenční spektrometrie. ChemPoint [online]. [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [40] SOMMER, L. *Analytická spektrometrie I*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986, 173 s.

# 8 PRÍLOHY

Date: 5/4/2017 Time: 6:05:55 PM

File: popel spalovna

User: lab0009



Peak List
CaCO <sub>3</sub> , Calcium Carbonate, Calcite, SQ: 15 [%], Rhombohedral, R-3c
SiO <sub>2</sub> , Silicon Oxide, Quartz, SQ: 29 [%], Hexagonal, P3121
Ca <sub>6</sub> (Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> ·7H <sub>2</sub> O, Calcium Aluminum Hydroxide Sulfate Hydrate, Ettringite, SQ: 10 [%], Hexagonal, P31c
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Iron Oxide, Hematite, SQ: 3 [%], Rhombohedral, R-3c
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Iron Oxide, Magnetite, SQ: 1 [%], Cubic, Fd-3m
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , Potassium Aluminum Hydroxide Silicate, Muscovite 2(TMRG#), SQ: 10 [%], Monoclinic, C2/c
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Calcium Silicate, Larnite, SQ: 7 [%], Monoclinic, P21a
Ca <sub>2</sub> (Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )(Si <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> O <sub>7</sub> ), Calcium Magnesium Aluminum Silicate, Akermanite-celadonite, svy, SQ: 9 [%], Tetragonal, P-421m
Na <sub>2</sub> (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ), Sodium Aluminum Silicate, Abite, SQ: 8 [%], Anorthic, C-1
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Potassium Aluminum Silicate, Orthoclase, SQ: 4 [%], Monoclinic, C2/m
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> , Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate, SQ: 3 [%], Anorthic, P1
Ca(SO <sub>4</sub> ), Calcium Sulfate, Anhydrite, SQ: 2 [%], Orthorhombic, Fm-3m

Page: 1 of 1

Obrázok 11: RTG difraktogram popola zo spalovne komunálneho odpadu