



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FAKULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

SUPERSULFÁTOVÉ CEMENTY

SUPERSULPHATES CEMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE:

AUTHOR

LUCIE MOHELSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE:

SUPERVISOR

ING. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0450/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Lucie Mohelská	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Supersulfátové cementy

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše
Analýza přivezených surovin
Příprava vzorků
Vyhodnocení vlastností připravených vzorků

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Lucie Mohelská
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce studuje možnosti využití druhotných surovin produkovaných energetickým průmyslem. Konkrétně se věnuje možnostem přípravy supersulfátových cementů s obsahem odpadních surovin. Jako základního systému pro simulaci bylo použito mletého portlandského slínku. Ke slínku byly přidávány různé vybrané druhotné suroviny z energetiky (energósádrovce, klasické i fluidní popílky) s obsahem sulfátů.

Na připravených vzorcích byly sledovány mechanické vlastnosti vyvíjející se s časem. Testovány byly směsi s různými obsahy vybraných druhotných surovin.

ABSTRACT

The work is studying possibilities of use secondary materials produced by energetical industry. In fact it studies possibilities of preparing supersulphates cements with secondary raw materials. Its main system for simulation was used milled portland clinker. To clinker were added diferent secondary raw materials from energetical industry with sulphate.

On prepared samples were watched mechanical properties in time. Tested were different samples of secondary raw materials.

KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský slínek, energósádrovec, klasický popílek, fluidní popílek, cement, sulfátové donory, odpadní suroviny

KEYWORDS

portland clinker, energogypsum, classic bed ash, fluidized bed ash, cement, sulfate donors, secondary raw materials

MOHELSKÁ, L. *Supersulfátové cementy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych vyjádřit poděkování vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za odborné rady a pomoc při vypracování bakalářské práce.

Obsah:

1.	ÚVOD	6
2.	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1.	Portlandské cementy	7
2.2.	Supersulfátové cementy	9
2.3.	Surovinová základna pro supersulfátové cementy	10
2.3.1.	Portlandský slínek	10
2.3.1.1.	Suroviny k výrobě slínku	10
2.3.1.2.	Výroba slínku	11
2.3.1.3.	Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slínku	11
2.3.1.4.	Vlastnosti slínku	12
2.3.2.	Energosádrovec	13
2.3.3.	Klasické popílky	14
2.3.4.	Fluidní popílky	14
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	16
3.1.	Příprava směsí a zkušebních vzorků	16
3.2.	Pevnostní zkoušky	17
3.2.1.	Pevnost v tlaku	17
3.2.2.	Pevnost v tahu za ohybu	18
3.3.	Rentgenová fluorescenční analýza	19
3.4.	RTG prášková difrakce	20
3.5.	Analýza velikosti částic	21
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	23
4.1.	Vysvětlivky k tabulkám	23
4.2.	Použité suroviny	23
4.3.	Charakteristika použitých surovin	24
4.3.1.	Chemické složení – rentgenová fluorescenční analýza	26
4.3.2.	RTG prášková difrakce	27
4.3.3.	Laserová analýza velikosti částic	29
4.4.	Testy vzorků s přísadou klasického popílku Tušimice	31
4.5.	Testy vzorků s přísadou fluidního popílku úletového Poříčí	33
4.6.	Testy vzorků s přísadou fluidního popílku ložového Poříčí	35
4.7.	Testy vzorků s přísadou energosádrovce Mělník	37
5.	ZÁVĚR	39
6.	POUŽITÁ LITERATURA	40

1. ÚVOD

Typickou stavební hmotou dnešní civilizace je cement, v současnosti je cement nejrozšířenější stavební pojivo. Díky vhodným vlastnostem stavebních hmot na cementové bázi jsou umožněny stavby od jednoduchých budov až po moderní velkolepé paláce.

Složením a technologickým postupem výroby cementu lze ovlivnit jeho vlastnosti pro co nejširší použití nebo naopak pro užití speciální. Mezi základní vlastnosti, které determinují užití cementu patří vysoká konečná pevnost (vysokohodnotné cementy), rychlé náběhy tuhnutí a tvrdnutí (rychlouzné cementy), vysoká objemová stálost (silniční cementy), řízená expanze (rozpínavé až trhací cementy), snížený vývin hydratačního tepla (cementy pro masivní betony), zvýšená chemická odolnost (cementy vystavené působení agresivního prostředí), zvýšená odolnost proti působení vysokých teplot (žáruvzdorné cementy) atd.

Supersulfátový cement patří do skupiny cementů se zvýšenou chemickou odolností, odolává nejen sulfátovým roztokům, ale také zředěným roztokům organických a anorganických kyselin s pH okolo 3,5. Díky těmto vlastnostem supersulfátového cementu se používá především k podzemním a podvodním aplikacím.

Neustále probíhá zvyšování životní úrovně obyvatel, s čímž souvisí růst průmyslové výroby, výroby energie a hlavně problémy se vzrůstajícím množstvím odpadů. Podle použité technologie výroby vznikají odpady různého složení, nekvalifikované nakládání s těmito odpadními látkami má za následek nejen postupné zaplňování skládek, ale také se jedná o ztrátu cenných surovin pro nejrůznější obory stavební výroby. Jde převážně o produkty energetiky (struska, popílek, energosádrovec). Proto začíná rozvoj nových technologických postupů využívajících odpadní látky.

V dnešní době je odstraněn problém kyselých dešťů, který byl zapříčiněn spalováním uhlí v tepelných elektrárnách, při kterém se uvolňoval do ovzduší oxid siřičitý, z něhož vzniká účinkem vlhkosti a slunečního záření kyselina siřičitá a sírová. Oxid siřičitý však již dnes prochází odsiřovacími zařízeními, ve kterém vzniká z oxidu siřičitého a vápence energosádrovec. Energosádrovec, dříve bráný jako odpadní surovina, se využívá ve stavebnictví jako přísada do cementů a na přípravu sádry.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Tato část práce je zaměřena na uvedení do problematiky supersulfátových cementů, popisuje jednotlivé suroviny, jejich výrobu a vlastnosti.

2.1. Portlandské cementy

Cement je hydraulické práškové pojivo, jehož účinnými složkami jsou sloučeniny CaO s SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , popřípadě jiné sloučeniny podobného typu.¹ Tyto oxidy se pro zjednodušení sloučenin označují zkratkami C, S, A, F a dále také M (MgO), H (H_2O).²

Podle mineralogického složení dělíme cementy na tyto hlavní skupiny:

- cementy portlandské
- cementy směsné (struskoportlandské, vysokopecní aj.)
- cementy hlinitanové
- cementy speciální (cement bílý aj.).³

Nejvýznamnější z uvedených je cement portlandský.¹

Portlandský cement se vyrábí semletím portlandského slinku, regulátoru tuhnutí, případně doplňujících složek či přísad usnadňujících výrobu nebo upravujících vlastnosti cementu.

Jedinou hlavní složkou portlandského cementu je portlandský slínek, který se vyrábí pálením nejméně do slinutí přesně připravené surovinové směsi obsahující prvky, obvykle vyjádřené jako oxidy CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a malá množství jiných látek. Portlandský slínek je hydraulická látka, která se musí skládat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých. Ve zbytku jsou obsaženy slínkové fáze tvořené sloučeninami především hliníku a železa.⁴

Přehled minerálů obsažených v portlandském cementu:

Alit – C_3S (více modifikací), belit – C_2S (alfa, beta a gama modifikace), alumináty vápenaté – především C_3A , aluminoferrity vápenaté – především C_4AF , sádrovec (přimílán ke slinku), CaO, MgO (oba minerály v portlandském cementu jsou nežádoucí, neboť způsobují objemovou nestálost).³

Běžné cementy jsou v ČR vyráběny v souladu s harmonizovanou českou technickou normou ČSN EN 197-1. Tato norma definuje a určuje specifikace pro 27 jmenovitých cementů pro obecné použití a pro jejich složky. Definice zahrnuje požadavky na mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti 27 druhů cementů a 6 pevnostních tříd. ČSN EN 197-1 určuje také kritéria shody a postupy pro jejich stanovení.⁵

Tabulka č. 1:
Rozdělení cementů podle normy ČSN EN 197-1

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků (druhy cementů pro obecné použití)		Složení (poměry složek podle hmotností)										Doplňující složky
			Hlavní složky										
			Slinek	Vysokopec. struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílky		Kalcinovaná břídlice	Vápenec		
K	S	D ^{b)}	přírodní P	přírodní kalcinované Q	křemičité V	vápenaté W	T	obsah TOC max. 0,5 % L	obsah TOC max. 0,2 % 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 II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou břídlicí	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
Portlandský směsný cement ^{e)}	CEM II/A-M	80-94	<----- 6-20 ----->									0-5	
	CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->									0-5	
CEM III	Vysokopecní cement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Pucolánový cement ^{e)}	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->				-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->				-	-	-	0-5	
CEM V	Směsný cement ^{e)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->		-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----- 31-50 ----->		-	-	-	-	0-5	

2.2. Supersulfátové cementy

Supersulfátový cement je produkován vnitřním mletím nebo těsným mletím granulovaných výdutí strusky se sulfidem vápenatým a portlandským slínkem. Cement je podroben mletí na jemnější částice než v případě portlandského cementu. Tento způsob mletí vede ke zvýšení reaktivity cementu. Hlavní složkou cementu jsou granulované výdutě strusky přítomny v rozsahu 80 až 85 hm%. Je preferován vysoký obsah Al_2O_3 ve strusce (okolo 13 hm%) ke zvětšení formování ettringitu v hydratačních procesech. Obsah sulfidu vápenatého je v cementu 10 až 15 hm%. Může být i jako anhydrit (CaSO_4) nebo sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Portlandský slínek je zde pouze v zastoupení několika procent. Je přidáván do směsi pro zvýšení pH kapalné fáze a poté pro hydratační reakce. Může být nahrazen portlandským cementem nebo dokonce jeho hydratovanou formou, ale musí být v ještě menším množství než portlandský slínek.

Hlavní produkt hydratace je C-S-H fáze s průměrným rozsahem C/S menším než v typickém portlandském cementu. Také může obsahovat zřetelné stopy Al_2O_3 ve své struktuře. Je to produkt hydratace, který je zodpovědný za vznik hydratačního procesu v ettringitu ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$). Většina z jeho fáze je bez formování prvních 3 až 7 dní. Během této doby veškerý anhydrit nebo sádra zreaguje. Ettringit je přítomný v hydratovaném materiálu ve formě poměrně hrubých krystalů a jejich přítomnost přispívá ke slabému vývoji v prvních dnech hydratace. Naneštěstí mnoho systémů cementu s ettringitem není spojováno s expanzí. Malé stopy portlanditu mohou být přítomny po krátkém čase hydratace, ale tato složka chybí ve zralém těstu. Struska, která je přítomna, nehydratuje kompletně a jednotlivé frakce se mohou vyskytovat i ve zralém těstu. Hydratovaný materiál obsahuje relativně velké množství vody hlavně díky velkému obsahu ettringitu, fáze s výjimečně vysokou frakcí krystalové vody v její krystalové mřížce. Síla vývoje u supersulfátového cementu je pomalejší a ve finální síle podstatně nižší.

Teplo potřebné k hydrataci supersulfátového cementu je velice nízké, většinou se pohybuje v rozmezí 40 až 45 cal/g (167 až 188 kJ/kg) za 7 dní a 45 až 50 cal/g (188 až 209 kJ/kg) za 28 dní.

Supersulfátový cement je vysoce odolný vůči různým agresivním látkám, hlavně sulfátovým roztokům. Také se často vyznačuje velkou odolností vůči zředěným roztokům organických a anorganických kyselin s pH okolo 3,5. Supersulfátový cement je částečně využitelný k podzemním aplikacím, především kde se očekává koroze konstrukce vlivem spodní vody. Taktéž byl využit u mořských konstrukcí kde odolává mořské vodě.⁶

2.3. Surovinová základna pro supersulfátové cementy

Jemně mletý portlandský cement obvyklého složení by byl rychle tvrdnoucí, a proto se ke slinku přimílá zpomalovač tuhnutí, sádrovec. Příčinou rychlého tuhnutí jemně semletého slinku portlandského cementu jsou hlinitany vápenaté, které se rychle rozpouštějí a hydratují, zejména vysocevápenaté. Rozpustnost hlinitanů se snižuje přidávkem sádrovce do roztoku. Postupným vznikem sloučeniny klesá koncentrace vápenatých iontů v roztoku, hlinitany mohou opět reagovat, hydrolyzují se a utvoří kolem zbylých zrn cementu blánu.⁷

Jako zdroj síranů, potřebných k regulaci tuhnutí, se využívají popílký (vedlejší, dřívě odpadní, produkt při spalování), energosádrovec (vedlejší, dřívě odpadní, produkt při odsiřování spalin) a vysokopecní granulovaná struska (vedlejší, dřívě odpadní, produkt při výrobě železa). Tyto suroviny se v patřičném poměru přimíchávají k portlandskému slinku.

2.3.1. Portlandský slinek

Portlandský slinek je hlavní složkou portlandského cementu, který se vyrábí pálením nejméně do slinutí přesně připravené surovinové směsi. Surovinová směs musí být v důsledku jemného mletí a dobrého mísení homogenní.

2.3.1.1. Suroviny k výrobě slinku

Základními surovinami jsou vápenec a hlíny nebo jíly, kaolinické, které vnášejí do směsi SiO_2 a Al_2O_3 . Nejvýhodnější surovinou je vápenec, který je již v ložisku prostoupen těmito látkami. Nejsou-li složky v žádném poměru, je třeba složení korigovat, např. jemným křemenem (SiO_2), bauxitem (vnesení Al_2O_3) nebo surovinami obsahujícími oxidy železa (kyzové výpalky, Fe rudy).

Vsázka obsahuje 76 až 78 % CaCO_3 . Je-li základní složkou vysokoprocenní vápenec, je nutno provádět korekci surovinou chudou na CaCO_3 , jež obsahuje pokud možno SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 ve vhodném poměru (hlína, zvětralé partie a skrývka z ložiska). Naopak jestliže základní složkou je nízkoprocenní vápenec (pod 76 % CaCO_3), složení se koriguje vápencem vysokoprocenním. Jedná se o směsi jílu s 30 až 70 % vápence, které jsou na některých lokalitách základní surovinou k výrobě cementového slinku.

Slinek nemá obsahovat více než 8 hm% MgO, neboť zvýšené množství je příčinou rozpínání po ztuhnutí cementu, a tím snížení pevnosti. Dále škodí přítomnost P_2O_5 , PbO, ZnO aj., při větším množství i alkalické oxidy a sírany.

Od základních surovin se požaduje, aby se daly dobře mlít, neboť surovinová směs musí být poměrně jemná a spotřeba energie na mletí má ve výrobě cementu důležitou úlohu. Jemnost mletí má být taková, aby více než 80 % částic mělo velikost pod 90 μm .¹

2.3.1.2. Výroba slinku

Podle způsobu mísení surovin se rozlišuje suchý a mokrý výrobní postup. Při prvním se suroviny mísí za sucha, při druhém ve vodní suspenzi, takže vzniká kal, ze kterého je nutno s vynaložením značného množství tepla vodu odstranit. Při mokrém způsobu probíhá mletí a mísení ve vodní suspenzi, toto mísení je účinnější, avšak od použití tohoto způsobu se v dnešní době již upustilo. Výběr postupu závisí na druhu použitých surovin, na obsahu vody v surovinách, schopnosti granulace aj. I když nelze jednoznačně říct, který z postupů je vhodnější, prosazuje se spíše suchý způsob, zejména proto, že umožňuje účinné přehřívání surovinové směsi, a tím i vysokou tepelnou účinnost vypalovacího procesu, vysoký měrný výkon a ekonomickou efektivnost. Z uvedených důvodů se dnes nové závody budují převážně na suchý výrobní postup.

Typickým mlecím zařízením v cementárnách jsou bubnové mlýny s ocelovými mlecími tělesy. Mlýny pracují buď v otevřeném, nebo uzavřeném okruhu ve spojení s třídíči. Rozdrcené suroviny se do nich dávkuje suché v požadovaném poměru talířovými nebo pásovými dávkovači, kaly se dávkuje odměrnými nádržemi. Surovinový kal po mletí se odvodňuje buď ve zvláštním zařízení (např. kalové filtry), nebo až přímo v rotační peci.¹

2.3.1.3. Chemické a fyzikální procesy při tvorbě slinku

Směs surovin sestavená společným mletím nebo mísením se postupně zahřívá na teplotu kolem 1450 °C. Nejdříve se ze směsi odstraňuje voda, jejíž obsah je asi 2 % u suchého způsobu, sušení je ukončeno kolem 200 °C. Procesy, které jsou významné pro tvorbu slinku, začínají při teplotách podstatně vyšších. Jsou to:

- a) rozklady pevných látek (dehydratace jílových minerálů, rozklad CaCO_3);
- b) vzájemné reakce složek v pevném stavu, později za účasti taveniny;
- c) tání eutektik, rozpuštění pevných látek v tavenině.

Rozklad pevných látek nastává nejdříve. Ztráta chemicky vázané vody v kaolinitu probíhá od 500 °C.

Od 700 °C se začínají tvořit produkty C_2S a CA , je-li směs surovin jemná a dobře promísená. CA vzniká dříve než C_2S . Zároveň se vznikem CA se tvoří C_2F a C_4AF .

Od 900 °C probíhá reakce:

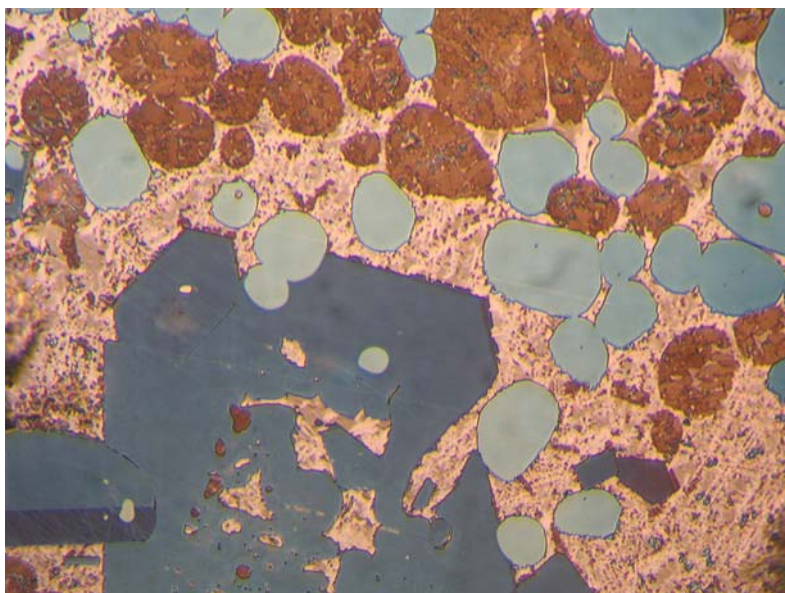


a od 1250 °C se tvoří C_3S :



Reakce, jimiž vznikají slinkové minerály nabývají dostatečné rychlosti až v rozmezí teplot 1350 až 1450 °C. Tato oblast teplot je pro tvorbu slinku nejdůležitější, zejména proto, že teprve zde vzniká nejžádanější slinkový minerál C_3S , který je nositelem typických vlastností portlandského cementu. Pod teplotou 1250 °C je tato sloučenina nestálá, rozkládá se zpět na C_2S a CaO . Rozkladu se dá zabránit rychlým ochlazením slinku, takže C_3S se přechladí. Vedle C_3S se tvoří i C_2S . Souběžně s touto reakcí pokračuje tvorba C_3A , C_4AF , C_2F a dalších sloučenin. Slinek obsahuje při nejvyšší teplotě 20 až 30 % taveniny, větší obsah by způsobil nalepování slinku na stěny pece. Tavenina napomáhá průběhu reakcí tím, že rozpouští CaO a vylučuje C_3S . Vznik taveniny již zhruba od 1250 °C je umožněn přítomností Fe_2O_3 , alkálií, popřípadě fluoridů a dalších příměsí.

Chlazení slinku má být rychlé, aby bylo uchováno fázové složení, které se utvořilo za vysoké teploty a bylo blízké rovnováze. Zejména jde o uchování C_3S a omezení jeho rozkladu na C_2S a CaO . Tavenina se přitom přechladí převážně na sklo a zůstává v ní rozpuštěn MgO , který by jinak z ní vykristaloval.¹



Obr. 1:
Struktura portlandského slinku z optického spektrometru

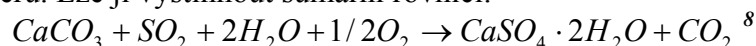
2.3.1.4. Vlastnosti slinku

Slinek ve formě granulí poměrně dobře odolává vlhkosti. Teprve mletím získá schopnost dostatečně rychlé reakce s vodou a tuhnutí.

Slinek se ukládá v krytých prostorách, kde vychladne a kde se také vyrovnají výkyvy ve složení. V nových závodech se slinek skladuje v betonových nebo kovových silech. Před mletím se slinek drtí v kuželových nebo válcových drtičích a pak se rozemílá většinou v oběhových mlýnicích s přídatkem 2 až 6 % sádrovce. Sádrovec se přidává ke zpomalení tuhnutí, aby se cement mohl běžně zpracovat. Kromě toho se někdy přidávají v malém množství povrchově aktivní látky, jež zkracují potřebnou dobu mletí o 10 až 35 % (např. sulfíťový louh). Příznivě působí také 1 až 1,5 % vlhkosti.¹

2.3.2. Energosádrovec

Pro odsiřování kouřových plynů se ve většině případů používá vodní suspenze vápence nebo vápenná voda.⁸ Mezi zvolenými odsiřovacími postupy u velkých zdrojů znečištění převládla v ČR tzv. mokrá vápencová metoda. Jde o neregenerativní postup (sorbenť se neregeneruje) vypírání SO₂ ze spalin (kouřových plynů) suspenzí vápence. SO₂ se přitom váže jako CaSO₃, který se dále oxiduje na CaSO₄. Běžně se užívá varianta mokré vápencové metody se zesílenou oxidací CaSO₃ na CaSO₄, která se realizuje přiváděním přídavného vzduchu do absorberu. Lze ji vystihnout sumární rovnicí:



Produktem tohoto procesu je síran vápenatý nazvaný energosádrovec. Ve všech systémech absorpčního odsiřování spalin na bázi CaO/CaCO₃ probíhá tvorba energosádrovce v následujících krocích:

- absorpce SO₂ – přechod SO₂ z plynné fáze do absorpčního roztoku
- oxidace absorbovaného SO₂ na SO₄²⁻
- krystalizace CaSO₄ · 2H₂O
- odloučení krystalického CaSO₄ · 2H₂O z mateřského roztoku

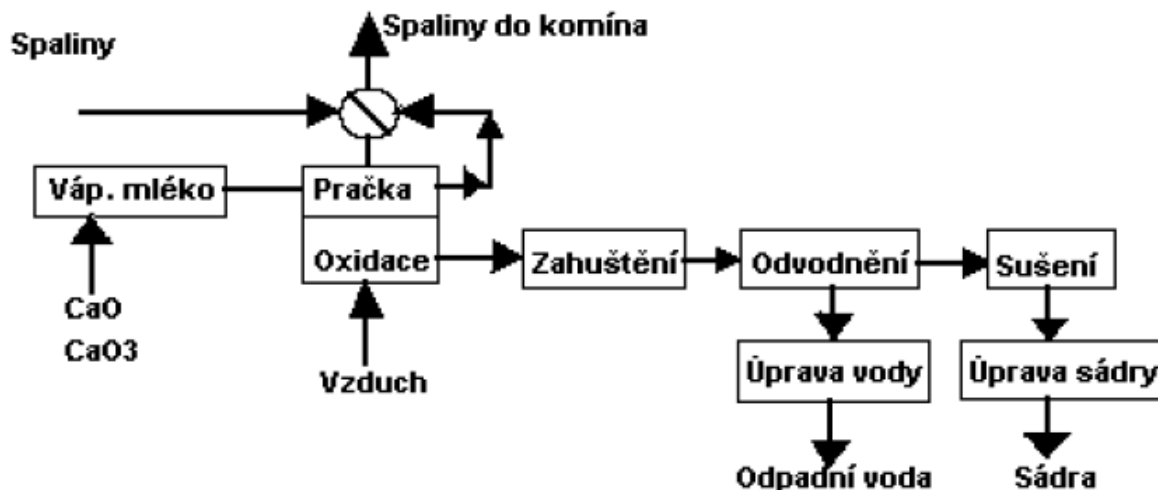
Energosádrovec vyráběný pomocí čistého vápence se vyznačuje vysokou čistotou, malým obsahem inertních látek jako hlína, živec, písek nebo uhličitan, ale také určitým malým podílem látek z výrobního procesu, jako kalciumsulfit, chlorid a létavý popílek. Hlavní rozdíl oproti přírodnímu sádrovci spočívá ve fyzikálních vlastnostech – velikost zrna, tvorba typu krystalů a technicky důležitá sypná hmotnost. Tyto vlastnosti se odvíjí od jednotlivých odsiřovacích procesů a provozů.

Energosádrovec odpadá z běžného odsiřovacího procesu mokrým způsobem jako vlhký, jemnozrný prášek s obsahem povrchové vlhkosti 8 až 12 %. Tím se podstatně odlišuje od dosud běžně používaného přírodního sádrovce, který je dodáván jako suchý, drcený materiál. Přírodní sádrovec používaný v ČR je velmi atypický, jeho stav je dán velkým znečištěním vlastního ložiska hlínou.

Pro průmyslové využití se může energosádrovec vyskytovat buď ve stavu, v jakém odpadá, to je jako vlhký, jemný prášek s obsahem vody kolem 10 %. Tento materiál je špatně manipulovatelný, špatně tekoucí ze zásobníků, prakticky netransportovatelný ve šnekových dopravnících nebo elevátorech. V upraveném stavu, to je suchém, se může vyskytovat jako suchý, jemný prášek dobře tekoucí a silně prášící, nebo jako suchý, kusovitý materiál, který se prakticky chová jako drcený přírodní sádrovec.

Energosádrovec jako surovina je průmyslově využíván hlavně při výrobě sádry a při výrobě cementu. Další uplatnění je při výrobě omítkových směsí a stabilizátorů. Méně čisté, případně průmyslově nevyužité energosádrovce jsou ukládány .

Hlavní uplatnění energosádrovce v cementářském průmyslu je jako regulátor tuhnutí, v některých případech pak jako přídavek do surovinové směsi na vázání většího množství alkálií, což slouží k úpravě síranového modulu.⁹



Obr. 2:
Schéma odsíření kouřových plynů

2.3.3. Klasické popílký

Popílký z „klasického“ způsobu spalování paliva při teplotách cca 1400 až 1600°C se vyznačují obsahem hlavně β -křemene a mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Rovněž obsahují sklovitou fázi, jejíž množství je zpravidla vyšší než 50 %, která zásadním způsobem ovlivňuje reaktivitu popílků s CaO nebo cementem jak za normální, tak zvýšené teploty (autoklávování). Mullit se zúčastňuje reakce pouze ve velmi malé míře výhradně za hydrotermálních podmínek.

Popílek sám o sobě není hydraulický, není tedy schopen reagovat s vodou. Je-li však mísen s hydroxidem vápenatým (např. z cementu), reaguje a vytváří stejné produkty jako při reakci cementu s vodou.¹⁰

2.3.4. Fluidní popílký

Některé z elektráren a tepláren používají technologii fluidního spalování za atmosférického tlaku. Mleté palivo s přísadou vápence příp. dolomitu se spaluje v cirkulující vrstvě při teplotě 850 °C. V průběhu disociačního procesu se váže z paliva uvolňovaný SO_2 na CaSO_4 , což má značný význam z ekologického hlediska, neboť v opačném případě v důsledku oxidu siřičitého v atmosféře vznikají velmi škodlivé tzv. kyselé deště. V těchto zmodernizovaných provozech vznikají pevné odpady v podobě ložového popele a popílků z elektrofiltrů (odlučovačů). Výsledným produktem je pak směs popele z původního paliva, nezreagovaného odsířovacího činidla (CaO s případnými zbytky CaCO_3), síranu vápenatého, produktů reakce popelovin s CaO a nespáleného paliva. Vzhledem k tomu, že teploty spalování jsou při fluidních procesech nižší než při klasickém spalování, je nezreagovaný CaO přítomen ve formě tzv. měkce páleného vápna a je tedy reaktivní. Pro fluidní popílký je též charakteristický nízký obsah taveniny.¹¹

V důsledku transportu kouřových plynů z prostoru ohniště dochází k separaci jednotlivých frakcí této směsi, jemné podíly jsou odnášeny spalinami ve formě úletu a hrubší zůstávají ve spalovacím prostoru. Úlet tuhých látek je z kouřových plynů odstraňován běžnými technologickými postupy (cyklóny, filtry). Každá fluidní spalovací jednotka proto zpravidla produkuje fluidní popílky dvojího druhu: popílek z prostoru ohniště (označovaný např. ložový) a popílek získaný z úletu (označuje se cyklónový, filtrový apod.). Vlastnosti obou těchto popílků se výrazně liší jak ve fyzikálních vlastnostech (granulometrie, měrný povrch, hustota, sypaná hmotnost), tak v chemickém a mineralogickém složení, i když pocházejí z téhož technologického procesu fluidního spalování a odsiřování. Stejně jako u popílku klasického se i u fluidních popílků obou druhů projevuje nevýhoda kolísavých vlastností, zejména chemického složení, měrné hmotnosti a ostatních parametrů, způsobená nestabilitou spalovacího procesu a variabilitou vlastností vstupních komponent (uhlí a odsiřovacího činidla).

Pro zkoušení fluidních popílků jako jedné z přísad do cementu zatím neexistují normové předpisy. Fluidní popílky obsahují na rozdíl od popílků klasických vyšší množství měkce páleného reaktivního vápna (15 až 35 %) a mají poměrně vysoký obsah SO_3 (7 až 18 %), jenž může způsobit v pojivu vznik ettringitu ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Pro spolehlivé posouzení popílků je experimentální ověření možnosti výroby cementu a zkoušky jeho vlastností v maltě a betonu nezbytné.

Na rozdíl od klasických popílků, které se v cementářském průmyslu používají při výrobě některých cementů, nejsou dosud s fluidními popílky v českém cementářském průmyslu významnější zkušenosti a ani žádná z českých cementáren tento typ popílku nevyužívá.⁹

Ukázka chemické složení ložového a filtrového fluidního popílku z tepelné elektrárny v Třinci je uvedena v tabulce č. 2.¹¹

Tabulka č. 2:

Fluidní popílek Třinec- rentgenová fluorescenční analýza

	Fluidní popílek úletový	Fluidní popílek ložový
Složka	Obsah (hm%)	
SiO_2	44,3	53,5
Al_2O_3	22,1	21,5
Fe_2O_3	6,1	5,8
FeO	0,3	0,2
TiO_2	1	0,9
Cr_2O_3	< 0,1	< 0,1
P_2O_5	0,7	0,4
CaO	11,8	6,7
MgO	4,3	3,2
MnO	< 0,1	< 0,1
K_2O	2,4	2,6
Na_2O	—	0,2
C	4,2	2,6
S	2,2	2,5
Ztráta žiháním	3,67	0,46

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

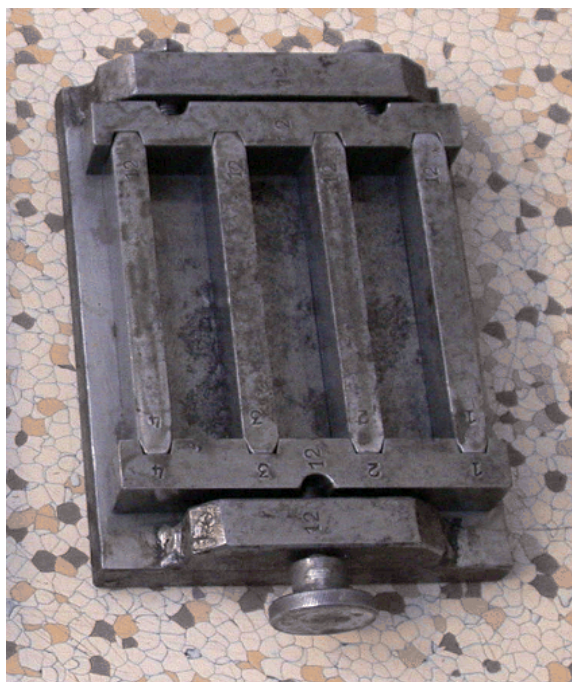
V této kapitole jsou popsány přípravy zkušebních vzorků, jejich testovací metody a metody použité k analýze surovin pro přípravu směsí.

3.1. Příprava směsí a zkušebních vzorků

Směsi byly připravovány v míchačce předepsané normou ČSN 72 2117. Ta sestává z míchací nádoby z nerezavějící oceli o objemu asi 4,7 l. Je opatřena úchytkami, jimiž ji lze pevně připevnit ke stojanu míchačky. Druhou částí míchačky je míchací metla, ta se pomocí elektrického pohonu otáčí kolem své osy a současně planetárním pohybem kolem stěn míchací nádoby. Směry otáčení jsou protichůdné. Při přípravě směsi se nejprve do míchací nádoby vtilo potřebné množství vody, poté se přisypal portlandský slínek a započalo se s mícháním, po zhomogenizování směsi se dále přidala surovina s obsahem síranu vápenatého a pokračovalo se v míchání cca 15 min.¹³

Zkušební vzorky byly připravovány plněním past do ocelových forem na vibračním stole, výsledným produktem byly trámečky o rozměrech 20x20x100 mm. Trámečky byly vyjmuty a ponechány k tuhnutí při laboratorní teplotě vždy následující den.

Zkušební vzorky byly připravovány plněním do ocelových forem na vibračním stole řádně homogenizovanou směsí, výsledným produktem byly trámečky o rozměrech 20x20x100 mm. Trámečky byly vyjmuty a ponechány k tuhnutí při laboratorní teplotě vždy následující den.¹⁴



Obr. 3:
Formy pro přípravu zkušebních trámeček 20x20x100 mm

3.2. Pevnostní zkoušky

Pevnosti zatvrdlého cementu jsou jeho nejdůležitější vlastností. Podle způsobu měření rozeznáváme pevnost v tlaku a tahu za ohybu. Ztvrdlé cementy mají obdobně jako všechny tuhé hmoty větší pevnost v tlaku než v tahu, neboť při zatížení se drobné trhlinky ve hmotě zacelují, kdežto roztahování naopak rozrušují. Pevnosti nejsou závislé jen na fyzikální struktuře zatvrdlého cementu, nýbrž také na jeho nerostném složení. Zrnka slinkových nerostů na povrchu hydratují a s postupným vznikem a zpevňováním hydratačních zplodin roste soudržnost hmoty i její vaznost, tj. schopnost spojovat částice kamenné směsi.⁷

3.2.1. Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku se provádí na zařízení, které se skládá ze dvou broušených ploch z oceli, které jsou umístěny osově přesně nad sebou. Odchyłka rovnosti obou plošek nesmí být větší než $\pm 0,1$ mm. Každá ploška musí mít jednu stranu o rozměru 62,5 mm s největší povolenou úchylnkou $\pm 0,1$ mm, druhá strana je vymezena pouze rozměrem zkušebního trámečku, tj. 20 mm. Lisovací plocha je tedy 20 cm², obě plochy jsou umístěny ve stativu. Zatímco spodní plocha je pevná, horní plocha je kulově uložena v pohyblivé části stativu, vedené kolmo na spodní plochu a pomocí per držena tak, aby v klidové poloze byla vzdálenost mezi oběma plochami asi 45 mm. Pohyblivá část stativu musí být snadno posuvná. Zarážka vymežující uložení trámečků na zkušební plošky musí být $(3,0 \pm 0,5)$ mm za spodní plošku.

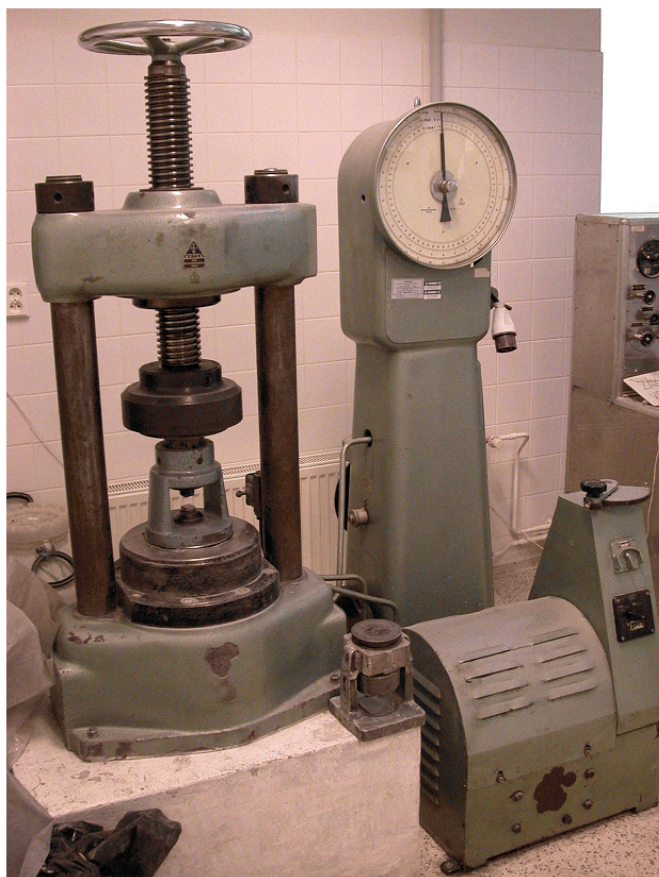
Zkušební zařízení musí vyvinout sílu v rozsahu úměrném pevnosti zkoušeného materiálu s přesností 3 %.

Pevnost v tlaku se zkouší na zlomcích trámců. Očištěné zlomky se položí bočními plochami mezi obě destičky, přičemž se rovnou čelní stranou dorazí k zarážce. Po kontrole uložení a nastavení ploch jsou zlomky trámců zatěžovány. Nárůst síly na zkušební plochu zlomku, tj. 20 cm², musí být plynulý a zatěžování nesmí být ukončeno dříve než za 10 s. Pevnost v tlaku byla vyjadřována průměrem pevnostních hodnot zjištěných na dvou zlomcích zkušebních trámců.¹⁴

Vzorec pro výpočet pevnosti v tlaku:

$$\sigma_{Pd} = \frac{F}{25}$$

kde σ_{Pd} je pevnost v tlaku v MPa
 F je síla nutná k porušení zlomku trámce v kN



Obr. 4:
Přístroj k měření pevnosti v tlaku

3.2.2. Pevnost v tahu za ohybu

Pevnost v tahu za ohybu se měří pomocí Michaelisova přístroje, jímž se měří síla potřebná ke zlomení zkušební vzorku. Vlastní lámací mechanismus sestává ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm, vzdálených od sebe $(80,0 \pm 0,5)$ mm. Třetí tlačný válec má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed uvedených dvou opěr. Tři vertikální roviny proložené osami válců, musí být rovnoběžně během celé zkoušky.¹⁴

Zkušební tělesa se umístí boční plochou symetricky na opěrné válce a provede se postupné zatěžování. Nárůst síly působící na tlačný válec musí být plynulý a zatěžování nesmí být ukončeno dříve než za 10 s. Podle povahy zkušebního stroje se čte zatížení nebo se zjistí zvážením zátěže.

U Michaelisova přístroje s brokovou zátěží se při výpočtu pevnosti v tahu za ohybu vychází ze síly vyvinuté v okamžiku lomu nádobou s broky o zjištěné hmotnosti. Při převodu 1:50 se hmotnost nádoby s broky v kg vynásobí koeficientem 7,35.¹⁴

Vzorec pro výpočet pevnosti v tahu za ohybu:

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

kde σ_{Po} je pevnost v tahu za ohybu v MPa
 m je hmotnost nádoby s broky vynaložená na zlomení tělesa v kg

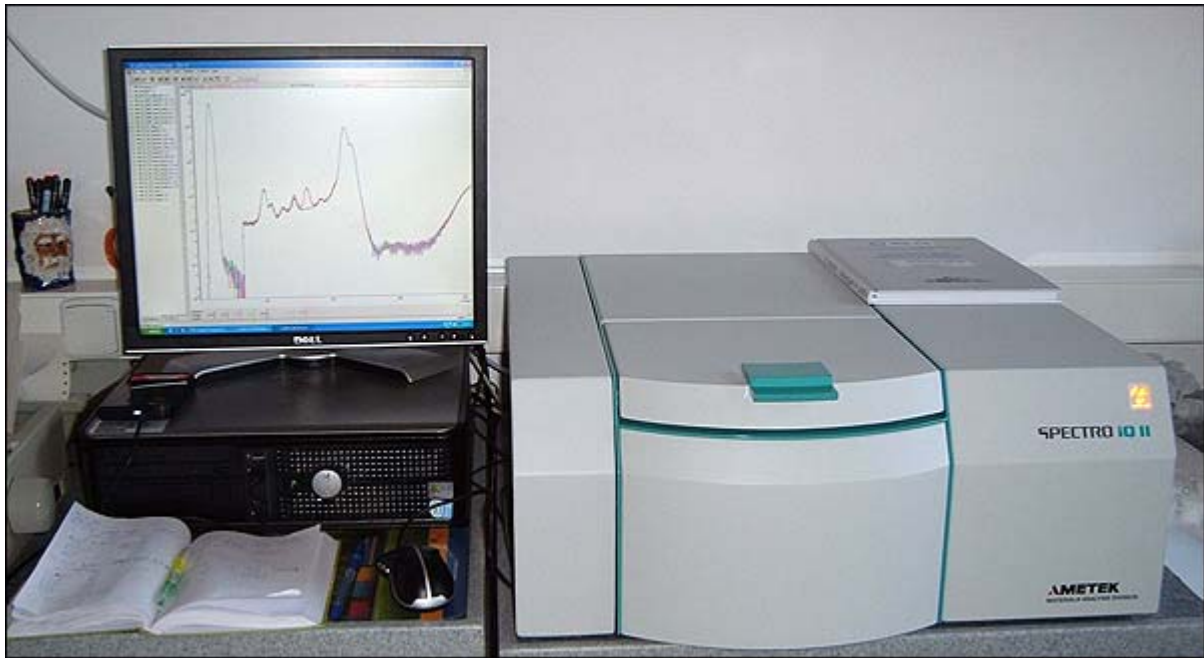


Obr. 5:
Michaelisův přístroj s brokovou náplní

3.3. Rentgenová fluorescenční analýza

Při rentgenové fluorescenční analýze je měřeno a vyhodnocováno sekundární rentgenové záření emitované vzorkem, který byl ozářen primárním rentgenovým zářením (rentgenovou lampou). Druh přítomných vzorků je možno zjistit z vlnových délek charakteristických čar ve spektru pomocí tabulek, procentuální zastoupení prvků je určováno z intenzity čar.¹⁸

Analýza se provádí na přístroji SPECTRO iQ II. Vzorek je v kyvetovém prostoru analyzátoru buzen RTG zářením z rentgenové lampy, při čemž vyražením vnitřních elektronů v atomech dochází k jejich fotoelektrické ionizaci. Vzniklé vakance jsou zaplňovány elektrony z vyšších energetických hladin, což je provázeno vyzářením sekundárního rentgenového (fluorescenčního) záření. Frekvence tohoto záření je charakteristická pro jednotlivé elementy, jeho intenzita je ve vztahu k obsahu prvku ve vzorku. RTG fluorescenční záření šířící se od vzorku je simultánně zachyceno a zpracováváno polovodičovým detektorem. Po zpracování signálu z detektoru je získáno RTG fluorescenční spektrum. Analýza je nedestructivní, takže vzorek lze po stanovení a případně odpaření z roztoku dále zpracovávat.¹⁹



Obr. 6:
Rentgenový fluorescenční analyzátor SPECTRO i Q II

3.4. RTG prášková difrakce

K identifikaci krystalických silikátů či stanovení jejich množství ve směsích se nejčastěji používá práškové rentgenografické metody.

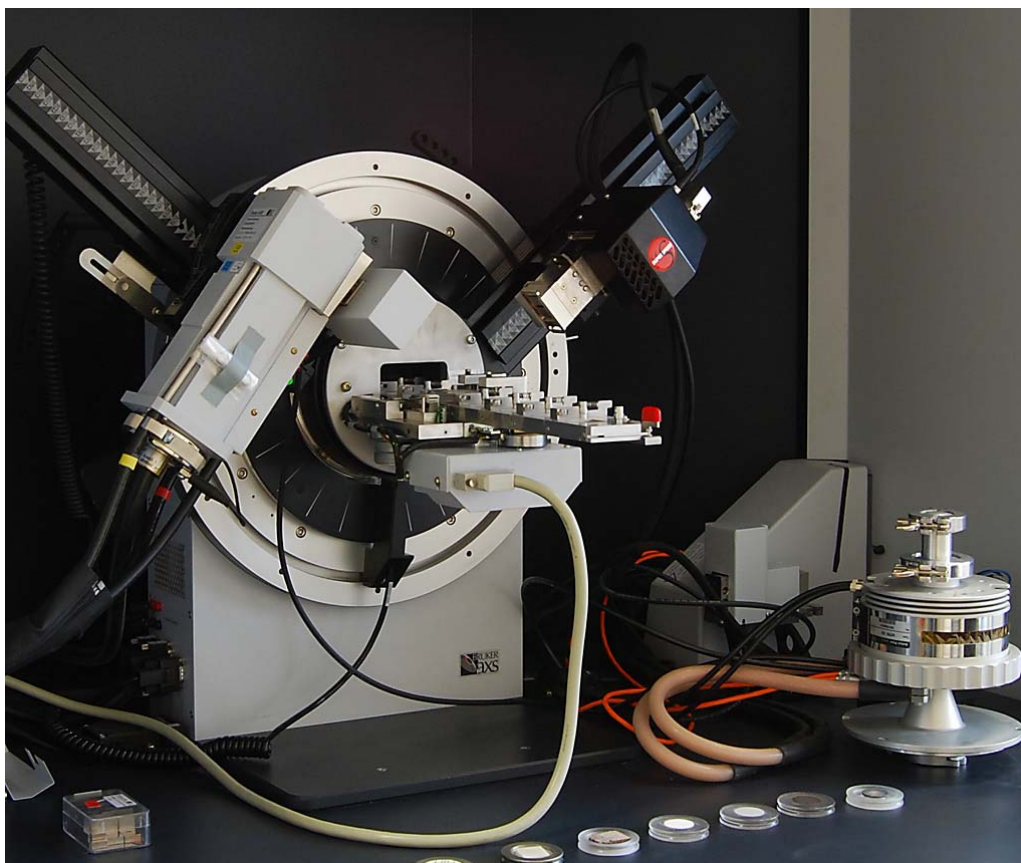
Měření bylo provedeno na přístroji Siemens D 5005. Jak kvalitativní, tak kvantitativní vyhodnocení umožňuje použití pohyblivého detektoru rentgenova záření. Výsledkem měření je difraktogram. Je to křivka závislosti intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu θ . Ke kvantitativnímu vyhodnocení směsi látek difraktografickou metodou je vhodná metoda vnitřního standardu. Ke vzorku se přidá známé množství standardní látky. Za standard se zvolí látka s poměrně jednoduchým difrakčním spektrem a jejíž linie se nekryje se sledovanými liniemi vzorku. Obsah analyzované látky ve vzorku je přímo úměrný poměru intenzit linie sledované látky a linie standardu. Porovnávají se integrální intenzity sledovaných linií. K vyhodnocení obsahu analyzované látky je však nutno nejdříve sestavit kalibrační graf.

Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka.¹⁷

Braggova podmínka:

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

- n celé číslo
- λ vlnová délka rentgenového záření
- d_{hkl} vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu
- θ úhel difrakce rentgenového záření



Obr. 7:
Rentgenový difraktometr firmy Bruker AXS, řady D8

3.5. Analýza velikosti částic

Řada procesů a operací v technologii silikátů probíhá se zrnitými nebo částicovými soustavami. Vlastnosti těchto soustav určují nejen látkové charakteristiky, ale i velikost, tvar, způsob uložení a jejich vzájemné silové působení.

Pro zrnitostní rozbor, jejichž úkolem je určení rozdělení velikosti částic, existuje velké množství metod.¹⁶ V současné době je nejefektivnější metodou pro zjištění rozdělení velikosti částic v širokém měřicím rozsahu (10 nanometrů až několik milimetrů) měření velikosti částic ohybem laserového paprsku. Vzorky pevných látek jsou dispergovány za sucha v proudu (suchý prášek) nebo za mokra ve vhodné kapalině (suspenze). Laserová analýza rozdělení velikosti částic má řadu výhod: celé měření se uskuteční ve velmi krátkém čase, provoz je plně automatizovaný (automatické nastavení parametrů, průběhu měření a čištění). Výhodou je přesnost a reprodukovatelnost naměřených výsledků. Téměř neomezené možnosti při zpracování výsledků analýzy jsou další velkou předností této metody ve srovnání s tradičními metodami stanovení rozdělení velikosti částic.

Ke stanovení velikosti částic byl použit přístroj Analysette 22 nanotec. Přístroj umožňuje měření extrémně jemných částic. Lze pracovat s dispergací mokrou i suchou, za mokra má rozsah 0,01 až 2 000 mikronů a za sucha má rozsah 0,1 až 2 000 mikronů. Přibližné množství vzorku k měření je za mokra 0,1 až 2 cm³ v 500 ml kapaliny, za sucha je to 5 až 50 cm³. Přístrojem Analysette 22 nanotec lze rozlišovat i tvar částic.²⁰



Obr. 8:
Přístroj pro měření velikosti částic Analysette 22 nanotec

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části jsou uvedeny použité suroviny, výsledky jejich analytických stanovení a složení jednotlivých směsí. Dále jsou zde uvedeny výsledky a hodnocení pevnostních zkoušek připravených vzorků. Cílem experimentu bylo sledovat obsah síranů a jejich vliv na mechanické vlastnosti.

4.1. Vysvětlivky k tabulkám

A	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
B	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
C	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
D	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
E	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
F	směs portlandského slinku se surovinou s uvedeným obsahem SO ₃
w/c	vodní součinitel, podíl vody v ml k obsahu pojiva resp. suché směsi v g
σ_{Po}	je pevnost v tahu za ohybu v MPa
σ_{Pd}	je pevnost v tlaku v MPa
1 d, 7 d, ...	1, 7, ... denní pevnosti

4.2. Použité suroviny

- Portlandský slínek Čížkovice
- Klasický popílek Tušimice
- Fluidní popílek ložový Poříčí
- Fluidní popílek úletový Poříčí
- Energosádrovec Mělník
- Destilovaná voda

4.3. Charakteristika použitých surovin

V této kapitole jsou uvedeny obrázky použitých surovin pro představu o tom, jak reálně vypadají.

- Portlandský slinek Čížkovice



Obr. 9:
Portlandský slinek Čížkovice

- Klasický popílek Tušimice



Obr. 10:
Klasický popílek Tušimice

- Fluidní popílek ložový Poříčí



Obr. 11:
Fluidní popílek ložový Poříčí

- Fluidní popílek úletový Poříčí



Obr. 12:
Fluidní popílek úletový Poříčí

- Energosádrovec Mělník



Obr. 13:
Energosádrovec Mělník

4.3.1. Chemické složení – rentgenová fluorescenční analýza

V této kapitole jsou uvedeny tabulky výsledků kvantitativních analýz použitých surovin, tzn. chemické složení. Princip stanovení je popsán výše v kapitole 3.3.

Tabulka č. 3:

Chemické složení portlandského smlínku Čížkovice a procentuální zastoupení

	HLAVNÍ OXIDY				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
%	64,7	20,8	5,5	4	5

Tabulka č. 4:

Chemické složení klasického popílku Tušimice a procentuální zastoupení

	HLAVNÍ OXIDY										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	
%	47	30,7	9,78	0,26	1,02	0,69	2,9	4,8	2,34	0,19	
	DOPLŇKOVÉ OXIDY										
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	CeO ₂	WO ₃
%	0,03	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,04	0,04	0,01

Tabulka č. 5:

Chemické složení popílku úletového Poříčí a procentuální zastoupení

	HLAVNÍ OXIDY									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
%	29,9	16,3	32,4	0,38	1,2	0,96	8,81	8,07	1,26	0,19
	DOPLŇKOVÉ OXIDY									
	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	CeO ₂
%	0,03	0,11	0,05	0,01	0,01	0,02	0,05	0,03	0,06	0,11

Tabulka č. 6:

Chemické složení fluidního popílku ložového Poříčí a procentuální zastoupení

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

4.3.2. RTG prášková difrakce

Kromě kvalitativní analýzy používaných surovin byla také provedena analýza na RTG difraktometru za účelem zjištění obsahu jednotlivých fází. Bylo vyhodnoceno také jejich orientační přibližné zastoupení v testovaných surovinách a to ve škále:

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

Výsledné grafy jsou uvedeny v příloze. Princip metody měření je veden výše v kapitole 3.4.

Tabulka č. 7:

Přibližné zastoupení jednotlivých fází v klasickém popílku Tušimice

	Klasický popílek Tušimice
Mullit	++
Křemen	++
Hematit	++
Magnetit	++
Cristobalit	?
anatas	?
živce	?
Amorfní fáze	++

Tabulka č. 8:

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve fluidním ložovém popílku Poříčí

	Fluidní popílek ložový Poříčí
Portlandit	+
Anhydrit	+++
Křemen	++
Oxid vápenatý	++
Magnetit	+
Hematit	+
Illit	+
Živce	+
Gehlenit	?
Kalcit	+
Amorfní fáze	+

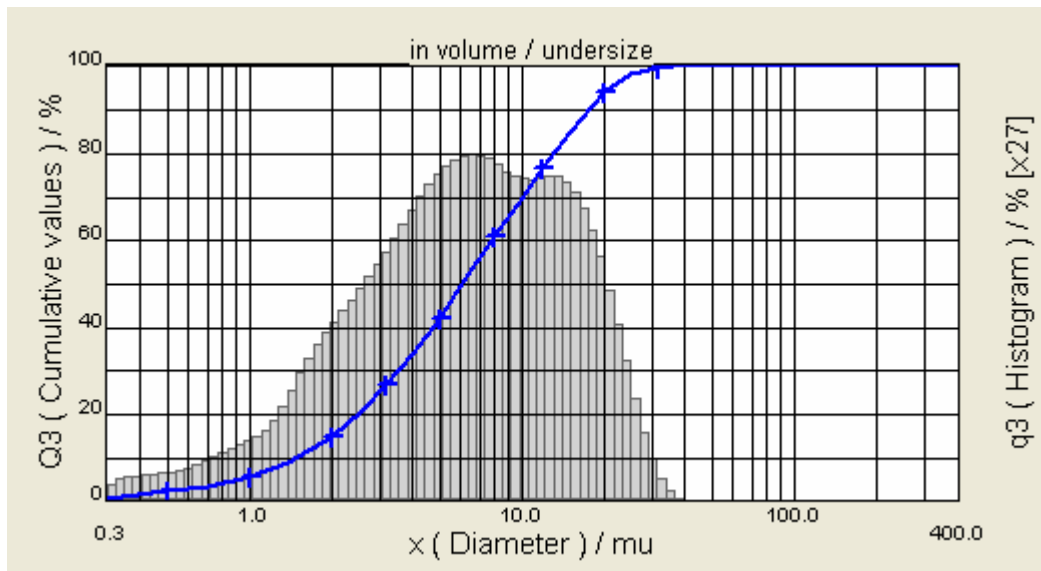
Tabulka č. 9:

Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve fluidním úletovém popílku Poříčí

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

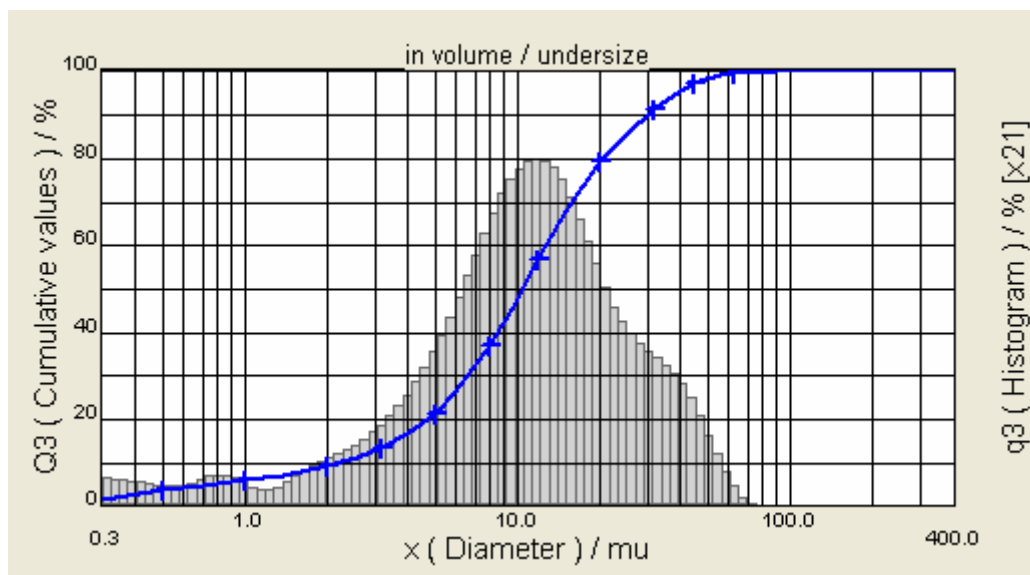
4.3.3. Laserová analýza velikosti částic

V této kapitole jsou uvedeny grafy, které znázorňují velikost částic použitých surovin. Princip stanovení je popsán výše v kapitole 3.5.



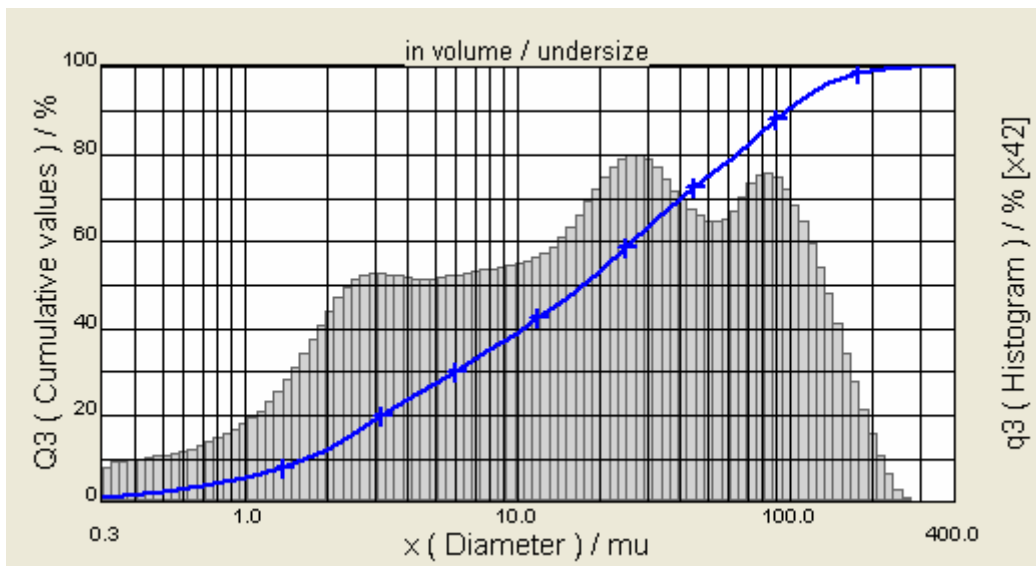
Obr. 14:

Grafické znázornění velikosti částic portlandského slinku Tušimice

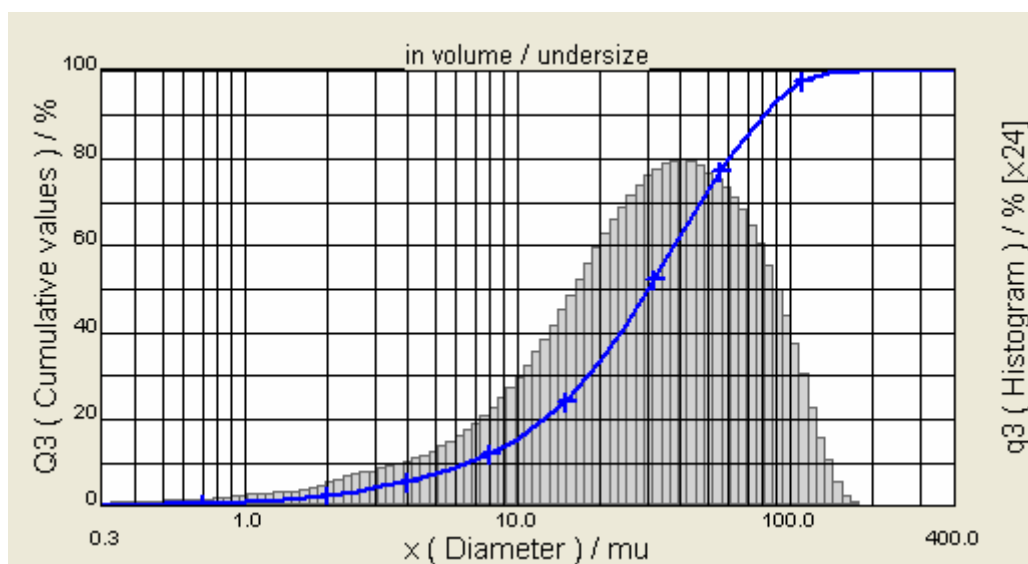


Obr. 15:

Grafické znázornění velikosti částic klasického popílku Tušimice



Obr. 16:
Grafické znázornění velikosti částic fluidního ložového popílku Poříčí



Obr. 17:
Grafické znázornění velikosti částic fluidního úletového popílku Poříčí

4.4. Testy vzorků s přísadou klasického popílku Tušimice

V této kapitole je uvedeno složení směsí, výsledky a hodnocení pevností v tlaku a tahu za ohybu jednotlivých zkušebních vzorků v časové závislosti. V tabulkách se složením směsí jsou uvedeny procentuální obsahy síranové složky obsažené v popílku, které jsou přepočteny na procenta SO₃.

Tabulka č. 10:

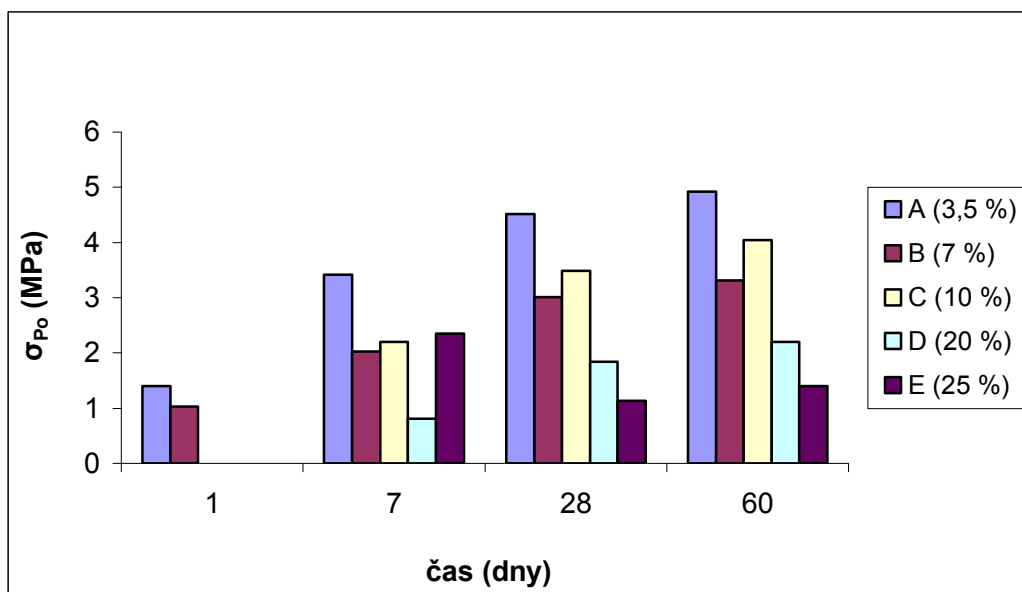
Složení směsí s přísadou klasického popílku Tušimice

Složení směsi	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
Klasický popílek Tušimice	180	240	345	690	860
slinek Čížkovice	150	100	100	100	100
H₂O	110	120	180	300	380
w/c	0,33	0,35	0,40	0,38	0,40

Tabulka č. 11:

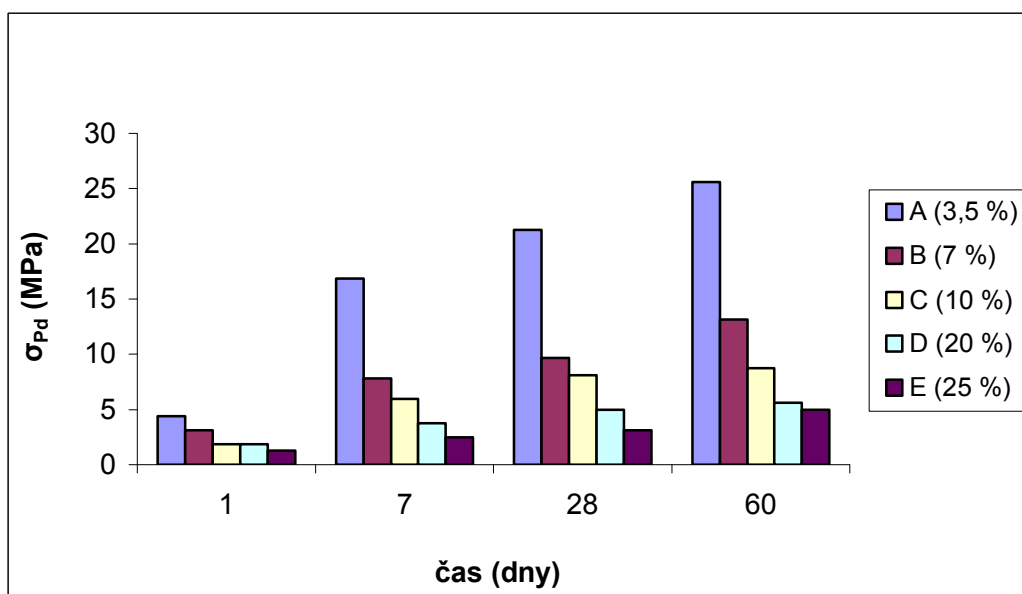
Výsledky pevností v tlaku a tahu za ohybu směsí s klasickým popínkem Tušimice

Směs	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
	σ_{Po} (MPa)				
1 d	1,4	1,0	0	0	0
7 d	3,4	2,0	2,2	0,8	2,4
28 d	4,5	3,0	3,5	1,8	1,1
60 d	4,9	3,3	4,0	2,2	1,4
	σ_{Pd} (MPa)				
1 d	4,4	3,1	1,9	1,9	1,3
7 d	16,9	7,8	5,9	3,8	2,5
28 d	21,3	9,7	8,1	5,0	3,1
60 d	25,6	13,1	8,8	5,6	5,0



Obr. 18:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na čase



Obr. 19:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tlaku v závislosti na čase

Vyhodnocení

Pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu jsou v případě přídavku klasického popílku plně ovlivněny jeho množstvím. Přídavek s obsahem 3,5 % SO₃ se zdá být optimálním, avšak se zvyšujícím se množstvím přidaného popílku dochází k poklesu pevností v časové závislosti u všech s přídavkem vyšším než 7 % včetně, u pevností v tahu za ohybu se tento jev objevuje až od přídavku 25 %.

4.5. Testy vzorků s přísadou fluidního popílku úletového Poříčí

V této kapitole je uvedeno složení směsí, výsledky a hodnocení pevností v tlaku a tahu za ohybu jednotlivých zkušebních vzorků v časové závislosti. V tabulkách se složením směsí jsou uvedeny procentuální obsahy síranové složky obsažené ve filtrovém popílku z fluidního spalování, které jsou přepočteny na procenta SO₃.

Tabulka č. 12:

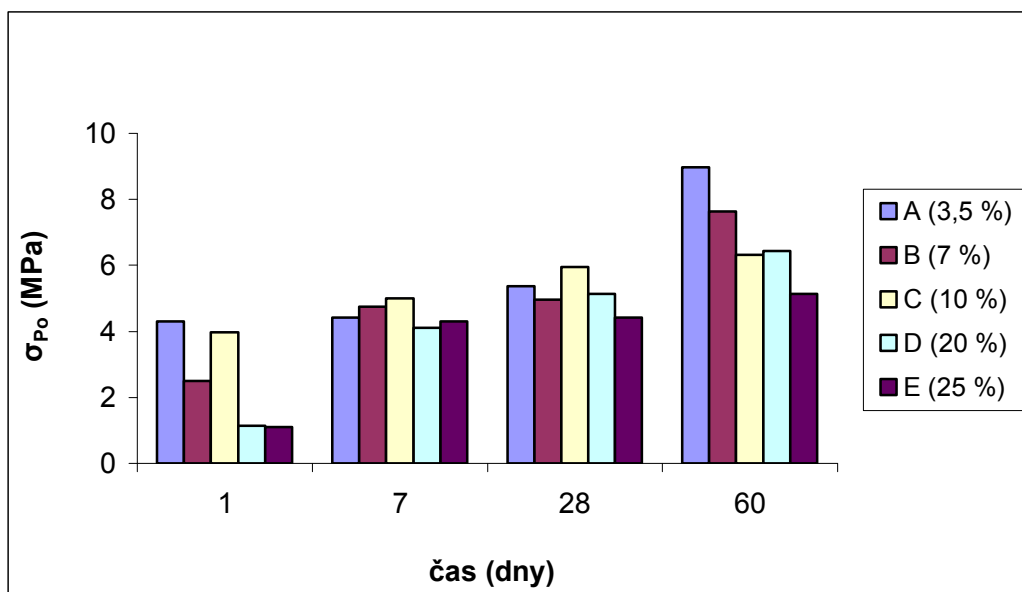
Složení směsí s přísadou fluidního popílku úletového Poříčí

Složení směsi	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
Popílek Poříčí - úletový	88	160	171	230	285
slinek Čížkovice	220	200	150	100	100
H₂O	115	160	150	195	220
w/c	0,37	0,44	0,47	0,59	0,57

Tabulka č. 13:

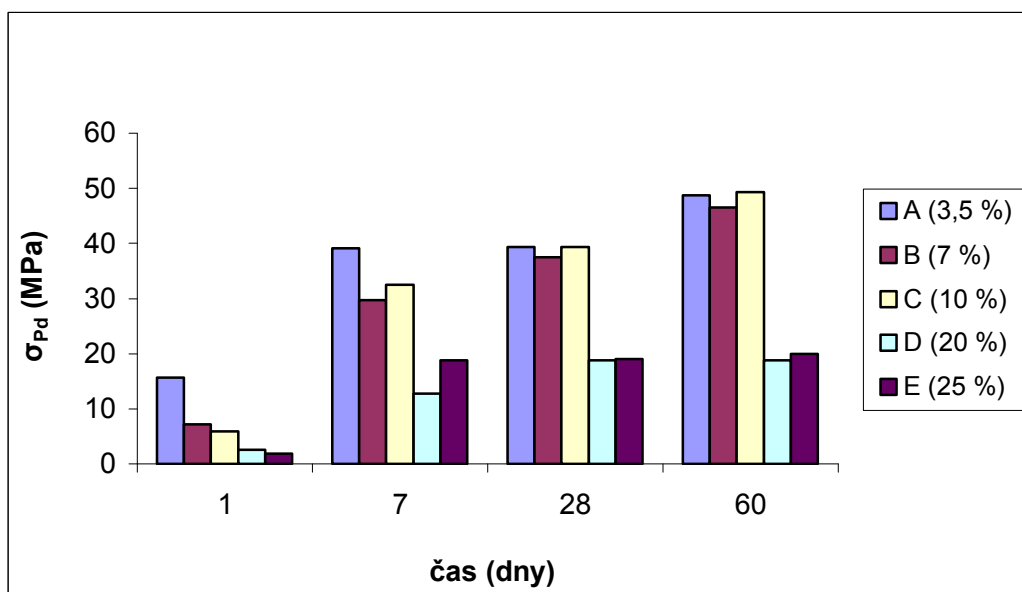
Výsledky pevností v tlaku a tahu za ohybu směsí s fluidním popínkem úletovým Poříčí

Směs	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
	σ_{Po} (MPa)				
1 d	4,3	2,5	4,0	1,1	1,1
7 d	4,4	4,7	5,0	4,1	4,3
28 d	5,4	5,0	6,0	5,1	4,4
60 d	9,0	7,6	6,3	6,4	5,1
	σ_{Pd} (MPa)				
1 d	15,6	7,2	5,9	2,5	1,9
7 d	39,1	29,7	32,5	12,8	18,8
28 d	39,4	37,5	39,4	18,8	19,0
60 d	48,8	46,6	49,4	18,8	20,0



Obr. 20:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na čase



Obr. 21:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tlaku v závislosti na čase

Vyhodnocení

Pevnost v tahu za ohybu a tlaku u vzorků s přísadou fluidního popílku z odlučovačů s časem stoupala. Celkově byly pevnosti směsí s fluidním popílkem dvakrát vyšší než u směsí s popílkem klasickým. Tuto odlišnost má na svědomí rozdílné složení těchto materiálů. K vyšším pevnostem přispívá obsah anhydritu a volného vápna, které jsou ve filtrovém popílků obsaženy, po hydrataci dochází ke tvorbě ettringitu. Ten je s největší pravděpodobností odpovědný za obstojné pevnosti v tlaku i v tahu za ohybu a to až do přidávku s obsahem 10 % SO₃, u pevností v tlaku od tohoto bodu byly pevnosti téměř třetinové. To lze vysvětlit například příliš velkým obsahem volného vápna.

4.6. Testy vzorků s přísadou fluidního popílku ložového Poříčí

V této kapitole je uvedeno složení směsí, výsledky a hodnocení pevností v tlaku a tahu za ohybu jednotlivých zkušebních vzorků v časové závislosti. V tabulkách se složením směsí jsou uvedeny procentuální obsahy síranové složky obsažené v jemně mletém ložovém popílku, které jsou přepočteny na procenta SO₃.

Tabulka č. 14:

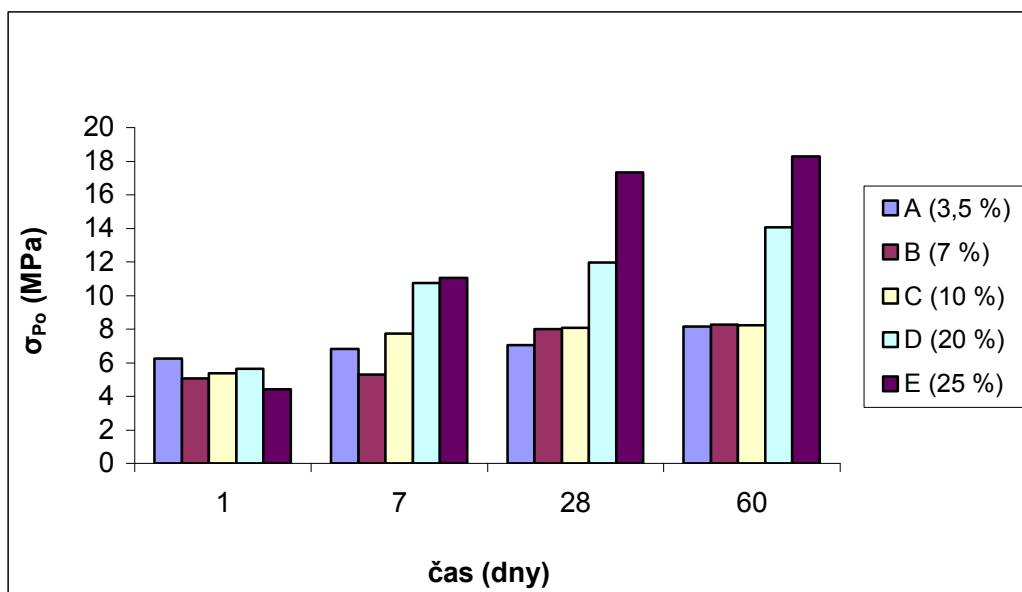
Složení směsí s přísadou fluidního popílku ložového Poříčí

Složení směsi	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
Popílek Poříčí - ložový	70	120	160	230	235
slinek Čížkovice	260	220	200	150	120
H₂O	90	110	110	120	150
w/c	0,27	0,32	0,31	0,34	0,39

Tabulka č. 15:

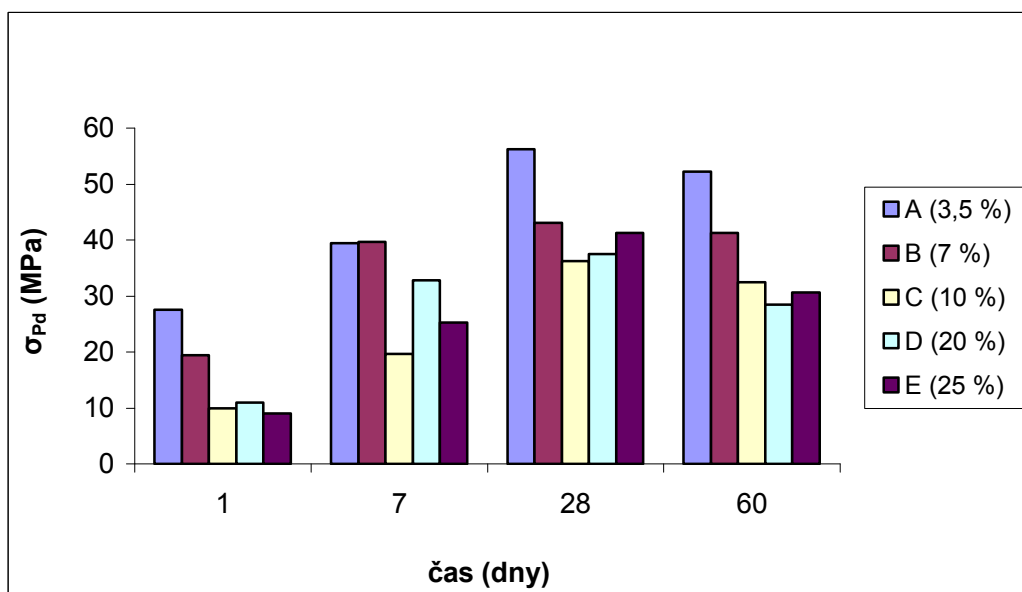
Výsledky pevností v tlaku a tahu za ohybu směsí s fluidním popínkem ložovým Poříčí

Směs	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
	σ_{Po} (MPa)				
1 d	6,2	5,1	5,4	5,6	4,4
7 d	6,8	5,3	7,7	10,7	11,1
28 d	7,0	8,0	8,1	12,0	17,3
60 d	8,2	8,3	8,2	14,0	18,3
	σ_{Pd} (MPa)				
1 d	27,5	19,4	10,0	10,9	9,0
7 d	39,4	39,7	19,7	32,8	25,3
28 d	56,3	43,1	36,3	37,5	41,3
60 d	52,2	41,3	32,5	28,4	30,6



Obr. 22:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na čase



Obr. 23:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tlaku v závislosti na čase

Vyhodnocení

U vzorků s přidavkem jemně mletého fluidního ložového popílku z elektrárny Poříčí bylo dosaženo nejvyšších pevností v tahu za ohybu, a to u směsí s nejvyšším přidavkem tohoto popílku. Zde se můžeme domnívat, že tento jev mají na svědomí velmi dobře a v dostatečném množství vyvinuté krystaly ettringitu v matrici. Se vzrůstajícím množstvím přidaného popílku se pevnosti v tlaku, oproti pevnostem v tahu za ohybu, snižovaly. To bylo způsobeno obsahem volného vápna a opět vznikem ettringitu, který v tlaku nedosahuje takových pevností, jako slinkové minerály.

4.7. Testy vzorků s přísadou energosádrovce Mělník

V této kapitole je uvedeno složení směsí, výsledky a hodnocení pevností v tlaku a tahu za ohybu jednotlivých zkušebních vzorků v časové závislosti. V tabulkách se složením směsí jsou uvedeny procentuální obsahy síranové složky obsažené v energosádrovci, které jsou přepočteny na procenta SO₃.

Tabulka č. 16:

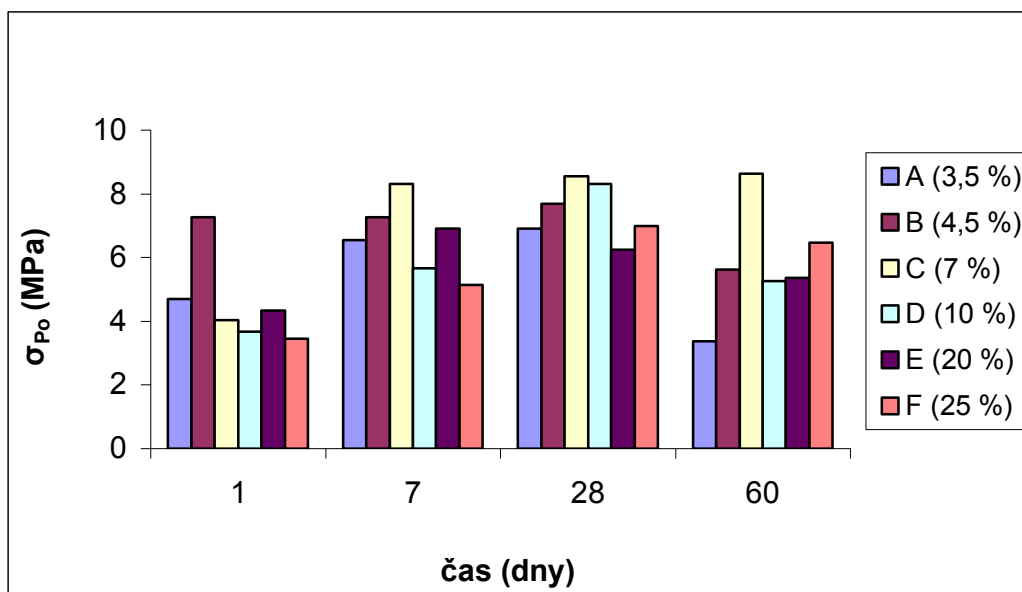
Složení směsí s přísadou energosádrovce Mělník

Složení směsi	A (3,5 %)	B (7 %)	C (10 %)	D (20 %)	E (25 %)
Energosádrovec Opatovice	18	28	42	54,4	102
slínek Čížkovice	300	350	350	320	300
H₂O	90	100	110	100	100
w/c	0,28	0,26	0,28	0,27	0,25

Tabulka č. 17:

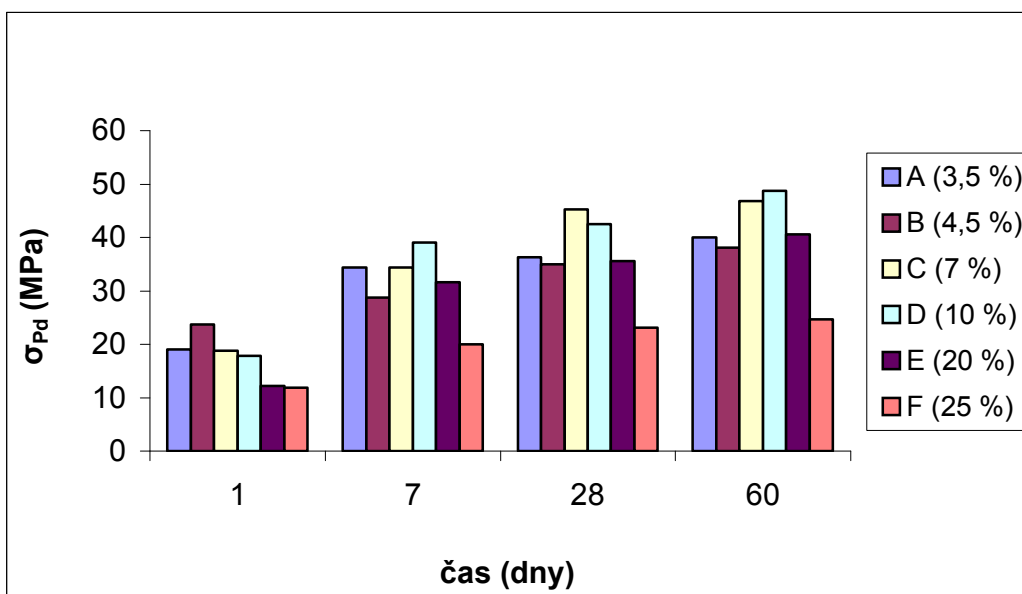
Výsledky pevností v tlaku a tahu za ohybu směsí s energosádrovcem Mělník

Směs	A (3,5 %)	B (4,5 %)	C (7 %)	D (10 %)	E (20 %)	F (25 %)
	σ_{Po} (MPa)					
1 d	4,7	7,3	4,0	3,7	4,3	3,5
7 d	6,5	7,3	8,3	5,7	6,9	5,1
28 d	6,9	7,7	8,6	8,3	6,2	7,0
60 d	3,4	5,6	8,6	5,3	5,4	6,5
	σ_{Pd} (MPa)					
1 d	19,1	23,8	18,8	17,8	12,2	11,9
7 d	34,4	28,8	34,4	39,1	31,6	20,0
28 d	36,3	35,0	45,3	42,5	35,6	23,1
60 d	40,0	38,1	46,9	48,8	40,6	24,7



Obr. 24:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na čase



Obr. 25:

Grafické znázornění vývoje pevnosti v tlaku v závislosti na čase

Vyhodnocení

U pevností v tlaku bylo dosaženo po sedmi dnech zrání cca 40 MPa u směsi s přidavkem energosádrovce s 10% obsahem SO₃, s časem se dále všechny hodnoty mírně zvyšovaly. U pevností v tahu za ohybu došlo k částečnému vyrovnání hodnot u všech směsí, slušných pevností (kolem 7 MPa) vzorky dosahují 7. až 10. dnem zrání.

Tento trend bude pravděpodobně řízen obsahem slinkových minerálů, které jsou ochotny s energosádrovcem tvořit hydratační produkty. Vysoký přídavek energosádrovce však pevnosti opět posouvá směrem dolů. To bude mít pravděpodobně za následek snížení pH v systému, které vyvolává korozní prostředí a tím negativně ovlivňuje pevnostní charakteristiky.

5. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo využití druhotných, dříve odpadních, surovin energetického průmyslu pro přípravu supersulfátových cementů a zhodnocení jejich pevností v závislosti na množství síranové složky ve směsích. Byly měřeny pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku po 1, 7, 28 a 60 dnech.

Pevnost v tahu za ohybu a tlaku u vzorků s přísadou klasického popílku s časem stoupala, avšak s rostoucím množstvím klasického popílku ve směsích pevnosti vzorků klesaly. Důvodem málo pevných směsí je složení klasického popílku, který má spíše pucolánový charakter a proto se lze domnívat, že pro tento typ aplikací není vhodný k použití jako surovina pro přípravu supersulfátových cementů.

Pevnost v tahu za ohybu a tlaku u vzorků s přísadou fluidního popílku úletového s časem stoupala a stejně jako u směsí s přidavkem klasického popílku s rostoucím množstvím pevnosti vzorků klesaly. Celkově však byly pevnosti směsí s fluidním popílkem úletovým dvakrát vyšší než u směsí s popílkem klasickým. Tuto odlišnost má na svědomí rozdílné složení těchto materiálů. K vyšším pevnostem přispívá vznik ettringitu, který je nositelem prvních pevností a v systému je syntetizován z obsaženého anhydritu a volného vápna a silikátových fází portlandského slinku.

U vzorků s přidavkem jemně mletého fluidního popílku ložového bylo dosaženo nejvyšších pevností v tahu za ohybu, a to u směsí s nejvyšším přidavkem tohoto popílku. Zde se můžeme domnívat, že tento jev mají na svědomí opět tvorba ettringitu, který v tomto případě vzniká v dostatečném množství, a jeho dobře vyvinuté krystaly prorostlé matricí. Se vzrůstajícím množstvím přidaného popílku se pevnosti v tlaku, oproti pevnostem v tahu za ohybu, snižovaly. To bylo způsobeno obsahem volného vápna a opět vznikem ettringitu, který v tlaku nedosahuje takových pevností jako slinkové minerály.

U vzorků s přidavkem energosádrovce bylo dosaženo poměrně dobrých pevností v tlaku. Po sedmi dnech zrání dosahovaly pevnosti cca 40 MPa u směsí s přidavkem energosádrovce s 10% obsahem SO_3 , s časem se dále všechny hodnoty mírně zvyšovaly. U pevností v tahu za ohybu došlo k částečnému vyrovnání hodnot u všech směsí, slušných pevností (kolem 7 MPa) vzorky dosahují 7. až 10. dnem zrání. To je důsledkem obsahu slinkových minerálů v systému, které jsou ochotny s energosádrovcem tvořit hydratační produkty, a klesajícím pH, jak je popsáno na konci kapitoly 4.6.

Celkově nejvhodnější testovanou alternativní surovinou pro přípravu supersulfátových cementů se jeví fluidní ložový popílek, který díky svému složení vykazuje nejvyšších pevností, zde je však nutná opatrnost s aplikacemi, kde by mohlo být na škodu volné vápno.

Celkově můžeme říci, že pro některé aplikace by mohly být testované systémy použitelné, a to zejména ty s přidavkem fluidních popílků nebo s přidavkem energosádrovce s obsahem 7 až 10 % SO_3 . Dále lze konstatovat, že používání takovýchto systémů povede k šetření přírodními zdroji i finančními aktivami jejich producentů v aplikační sféře.

6. POUŽITÁ LITERATURA

- ¹ HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha, 1981
- ² ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv II. : Užití maltovin, koroze cementu*. Praha: VŠCHT Praha, 1995
- ³ SPIRATOS, N., et al. *Superplasticizers for concrete : Fundamentals, Technology, and Practice*. 2. vyd. Canada, Quebec : Marquis, 2006. ISBN 0-9731507-1-8.
- ⁴ Českomoravský cement, *Portlandské cementy* [online], naposledy upraveno 30. října 2009, [cit. 2009-30-10]. Dostupné na [www: http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=119](http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=119)>
- ⁵ Českomoravský cement, *Obecně o cementech a cementářských normách* [online], naposledy upraveno 30. října 2009, [cit. 2009-30-10]. Dostupné na [www: http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=119](http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=119)>
- ⁶ ODLER, I. *Special Inorganic Cements*, Modern Concrete Technology, Spon, London, 2003
- ⁷ BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vydání. Praha : ČSAV, 1961. 1107 s.
- ⁸ KRAITER, M. a kol. *Chemický průmysl v České republice*. Plzeň: Fakulta pedagogická ZČU Plzeň, 1999, 87 s.
- ⁹ FCE VUT v Brně, *Energosádrovec* [online], naposledy upraveno 12. ledna 2004, [cit. 2009-30-10]. Dostupné na [www: http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/energoadrovec.html](http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/energoadrovec.html)>
- ¹⁰ FCE VUT v Brně, *Klasický popilek, fluidní popilek* [online], naposledy upraveno 12. ledna 2004, [cit. 2009-30-10]. Dostupné na [www: http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/Popilek.html](http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/Popilek.html)>
- ¹¹ FCE VUT v Brně, *Chemické složení popílků* [online], naposledy upraveno 12. ledna 2004, [cit. 2009-30-10]. Dostupné na [www: http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/Popilek_chem.html](http://waste.fce.vutbr.cz/Odpad/Popilek_chem.html)>
- ¹² PTÁČEK, V. *Strusky: Požadavky na vysokopecní a ocelářskou strusku z hlediska využití ve stavebnictví. Jevy, konání a díla* [online], 2007 [cit. 2009-10-30]. Dostupné na [www: <fast10.vsb.cz/cssi/files/2007-4/infessi-2007-4-7.doc>](http://fast10.vsb.cz/cssi/files/2007-4/infessi-2007-4-7.doc). ISSN 1213-4112.
- ¹³ BRANDSTILLEROVÁ, M., VAVŘÍN, F. *Maltoviny : Návody do cvičení*. 2. přeprac. vyd. Brno : VUT Brno, 1987. 79 s. ISBN 55-620-87
- ¹⁴ OPRAVIL, T. *Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí*. Brno, 2005. 93 s. Diplomová práce. VUT Brno.
- ¹⁵ ČSN 72 2117 Stanovení pevnosti cementu, 1973
- ¹⁶ FAJNOR, V. *Termická analýza*. 2. nezmenenej vydanie. Bratislava: UK Bratislava, 1995
- ¹⁷ BLÁHA, J. a kol. *Příručka pro práci v laboratořích technologie silikátů*. 4. přepracované vydání. VŠCHT v Čs. Redakci VN MON Praha: Fakulta chemické technologie, 1987

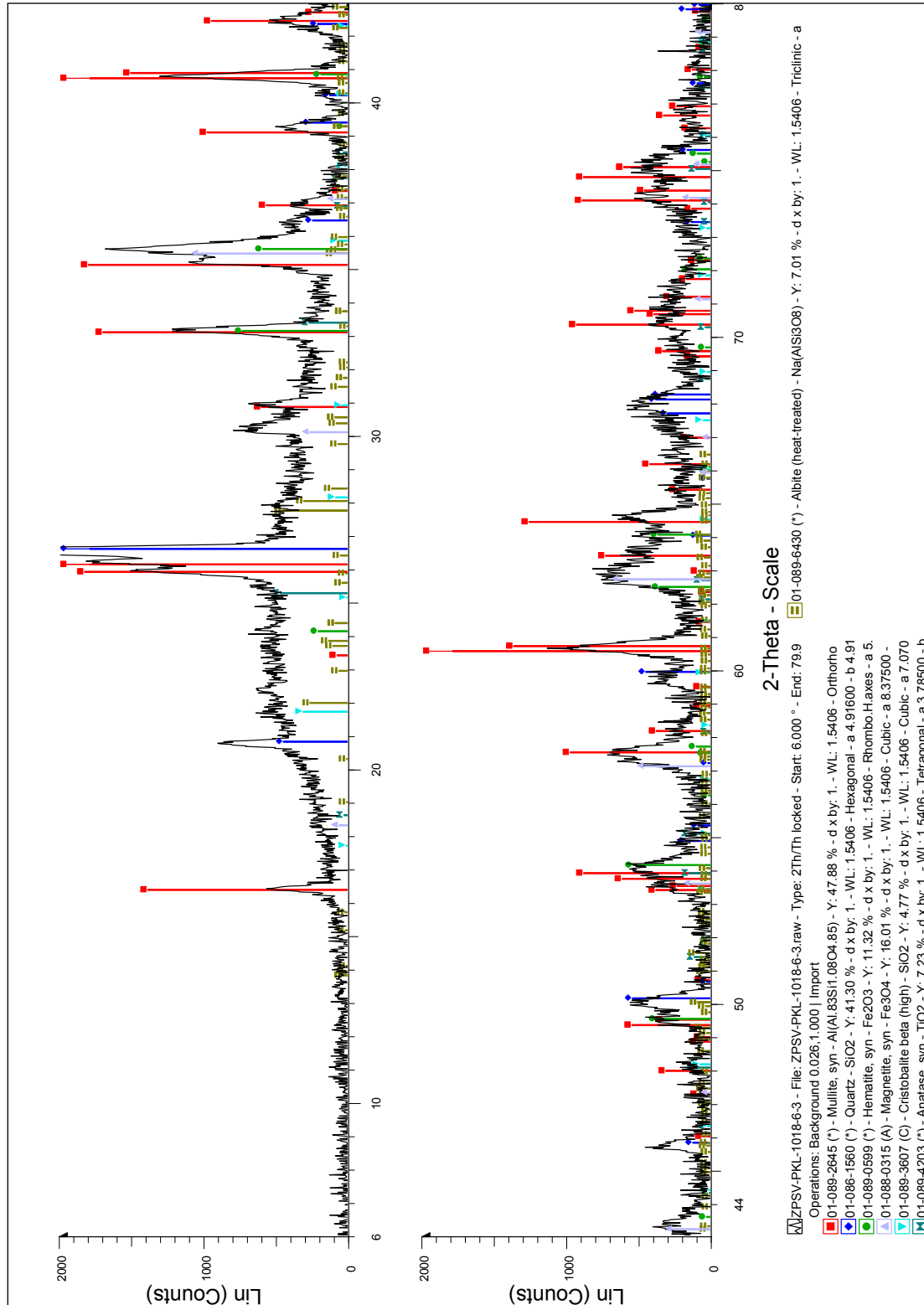
¹⁸ NĚMCOVÁ, I. a kol. *Spektrometrické analytické metody I*. Nakladatelství Karolinum: UK Praha, 2004. ISBN 80-246-0776-X

¹⁹ *Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i.* [online]. 2010, 5. května 2010 [cit. 2010-05-05]. Novinky. Dostupné z WWW: <<http://www.uochb.cz/web/structure/806.html?lang=cz>>.

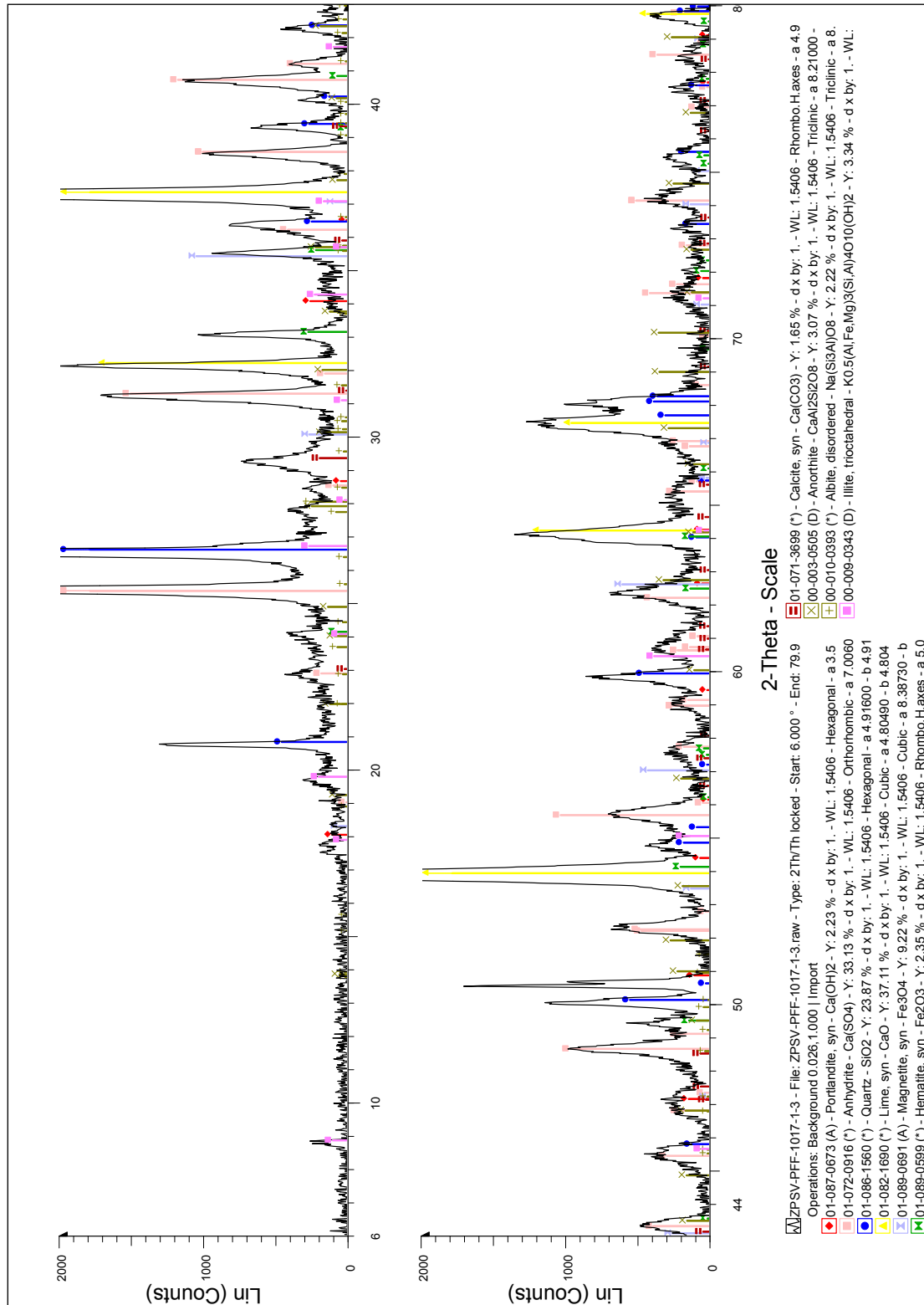
²⁰ *ILABO-laboratorní technika do vaší laboratoře* [online]. 2010, 5. května 2010 [cit. 2010-05-05]. Laserová analýza - měření velikosti částic - ohyb laserového svazku. Dostupné z WWW: <http://www.ilabo.cz/www/index.php?option=com_content&task=view&id=101>.

PŘÍLOHY

PŘÍLOHA 1: Grafické znázornění zastoupení jednotlivých fází v klasickém popílku Tušimice



PŘÍLOHA 2: Grafické znázornění zastoupení jednotlivých fází ve fluidním popílku úletovém Poříčí



PŘÍLOHA 3: Grafické znázornění zastoupení jednotlivých fází ve fluidním popílku ložovém Poříčí

