



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VYUŽITÍ DRUHOTNÝCH SUROVIN V LEHKÝCH STAVEBNÍCH HMOTÁCH

USE OF SECONDARY RAW MATERIALS IN LIGHT WEIGHT BUILDING MATERIALS

HABILITAČNÍ PRÁCE

HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. VÍT ČERNÝ, Ph.D.

BRNO 2023

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 9 |
| CÍLE VĚDECKÉ PRÁCE | 11 |
| TEORETICKÉ PODKLADY | 12 |
| 1 PÓROBETON | 13 |
| 1.1 Úvod k problematice pórobetonu..... | 13 |
| 1.2 Vytváření struktury pórobetonu | 14 |
| 1.2.1 Reakce křemene s vápnem | 14 |
| 1.2.2 Rozpustnost křemene | 14 |
| 1.2.3 Tobermorit | 15 |
| 1.2.4 Vliv křemičitých surovin | 18 |
| 1.2.5 Vliv morfologie SiO ₂ | 19 |
| 1.2.6 Vliv jemnosti surovin na tvorbu tobermoritu..... | 19 |
| 1.2.7 Pórový systém..... | 19 |
| 1.2.8 Vliv doby hydrotermálních procesů | 20 |
| 1.3 Druhotné suroviny | 21 |
| 1.3.1 Vedlejší energetické produkty | 21 |
| 1.3.2 Popílkový pórobeton a jeho zdravotní nezávadnost | 23 |
| 1.3.3 Netradiční druhotné suroviny | 23 |
| 1.4 Základní metody pro experimentální ověřování využitelnosti druhotných surovin v pórobetonu..... | 27 |
| 1.4.1 Syntéza tobermoritu | 27 |
| 1.4.2 Autoklávování vzorků v laboratorním autoklávu | 28 |
| 2 UMĚLÉ KAMENIVO..... | 30 |
| 2.1 Spékané kamenivo na bázi vysokoteplotních popílků | 30 |
| 2.2 Umělé kamenivo z popílků, vyráběné za studena | 30 |
| 2.3 Granulace | 31 |
| 2.3.1 Granulační talíř..... | 31 |
| 2.3.2 Válcový granulátor | 31 |
| 2.4 Obecná technologie výroby umělého kameniva samovypalem | 34 |
| 2.5 Použití agloporitu | 35 |
| 2.6 Technologické zkoušky | 37 |
| SYNTÉZA TOBERMORITU..... | 38 |
| 3 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU POPÍLKEM A MIKROSILIKOU | 39 |
| 3.1 Výsledky a diskuze | 39 |
| 3.2 Závěr..... | 43 |
| 4 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU VYSOKOTEPLTNÍM POPÍLKEM V KOMBINACI S POPÍLKEM FLUIDNÍM | 44 |
| 4.1 Výsledky a diskuze | 45 |
| 4.2 Závěr..... | 49 |
| 5 VLIV DRUHU KŘEMIČITÉ SLOŽKY NA VÝVOJ TOBERMORITU – KŘEMIČITÝ PÍSEK, POPELOVINY, SKELNÝ RECYKLÁT, ZEOLIT..... | 51 |
| 5.1 Pevnost v tlaku | 52 |
| 5.2 Mikrostruktura | 53 |
| 5.3 Závěr..... | 55 |
| 6 VLIV JEMNOSTI MLETÍ A NÁHRADY KŘEMIČITÉHO PÍSKU AMORFNÍ SILIKÁTOVOU SUROVINOU (SKELNÝM RECYKLÁTEM)..... | 56 |
| 6.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti..... | 57 |
| 6.2 Mikrostruktura | 57 |
| 6.3 Skenovací elektronová mikroskopie | 58 |
| 6.4 ZÁVĚR | 60 |
| 7 VLIV DRUHU DRUHOTNÉ SUROVINY NA KONZISTENCI SMĚSI PRO VÝROBU AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU | 61 |
| 7.1 Výsledky a diskuze | 64 |
| 7.2 Závěr..... | 66 |

| | |
|---|------------|
| PÓROBETON | 67 |
| 8 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU DRUHOTNOU SUROVINOU – POPELOVINY, SKELNÝ RECYKLÁT | 68 |
| 8.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti vzorků | 69 |
| 8.2 Makrostruktura vzorků | 70 |
| 8.3 XRD analýza | 71 |
| 8.4 Mikrostruktura | 72 |
| 8.5 Závěr | 74 |
| 9 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU DRUHOTNOU SUROVINOU – PÍSEK S VODNÍM SKLEM, ŠAMOTOVÉ VALOUNKY, VYZDÍVKA SILICA, PÁNVOVÁ STRUSKA | 75 |
| 9.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti | 78 |
| 9.2 Distribuce pórů | 79 |
| 9.3 Mikrostruktura | 80 |
| 9.4 Závěr | 82 |
| 10 SUBSTITUCE POJIV FLUIDNÍM POPÍLKEM | 83 |
| 10.1 Fyzikálně-mechanické vlastnosti | 83 |
| 10.2 Mikrostruktura | 85 |
| 10.3 ZÁVĚR | 87 |
| 11 OVĚŘENÍ TECHNOLOGIE VÝROBY PÍSKOVÉHO PÓROBETONU S DRUHOTNÝMI SUROVINAMI | 88 |
| 11.1 Surovinová báze | 88 |
| 11.2 Postup technologie výroby pískového pórobetonu s druhotnými surovinami | 89 |
| 11.3 Výsledek ověření technologie | 90 |
| 11.4 Přehled využití | 91 |
| 11.5 Fotodokumentace | 91 |
| UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ - POPÍLKOVÝ STŘEP | 95 |
| 12 VLIV CHARAKTERU POPÍLKU NA JEHO SLINOVÁNÍ | 96 |
| 12.1 Výsledky a diskuze | 97 |
| 12.2 Závěr | 99 |
| 13 VLIV JEMNOSTI POPÍLKU NA KVALITU VYPÁLENÉHO STŘEPU | 100 |
| 13.1 Výsledky a diskuze | 100 |
| 13.2 Závěr | 101 |
| 14 VLIV DRUHU POPELOVINY NA KVALITU STŘEPU | 102 |
| 14.1 Výsledky a diskuze | 103 |
| 14.2 Závěr | 104 |
| 15 VLIV DRUHU POPÍLKU A PŘÍMĚSI JÍLU NA KVALITU POPÍLKOVÉHO STŘEPU | 105 |
| 15.1 Výsledky a diskuse | 107 |
| 15.2 Závěr | 110 |
| 16 VLIV PŘÍMĚSI MIKROSILIKY A ŽELEZITÉHO ODPADU NA KVALITU STŘEPU | 111 |
| 16.1 Výsledky a diskuze | 112 |
| 16.2 Závěr | 115 |
| UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ - POLOPROVOZNÍ ZKOUŠKY | 116 |
| 17 VLIV GRANULAČNÍHO ZAŘÍZENÍ NA KVALITU UMĚLÉHO POPÍLKOVÉHO KAMENIVA, VYRÁBĚNÉHO ZA STUDENA | 117 |
| 17.1 Výsledky experimentálního ověření | 117 |
| 17.2 Závěr | 119 |
| 18 VLIV GRANULAČNÍHO ZAŘÍZENÍ NA VÝPAL A KAMENIVO | 120 |
| 18.1 Technologické výpaly | 120 |
| 18.2 Závěr | 122 |
| 19 VLIV POPELOVINY NA KVALITU SPÉKANÉHO KAMENIVA | 123 |
| 19.1 Výsledky experimentálního ověření | 124 |
| 19.2 Závěr | 126 |
| 20 VLIV ALTERNATIVNÍCH PALIV NA KVALITU KAMENIVA | 127 |
| 20.1 Laboratorní zkoušky | 128 |
| 20.1 Technologické zkoušky | 130 |
| 20.2 Závěr | 133 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 21 | EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ VÝROBY AGLOPORITU V POLOPROVOZNÍCH PODMÍNKÁCH | 134 |
| 21.1 | <i>Výpal v laboratorní horizontální peci</i> | 134 |
| 21.2 | <i>Výsledky a diskuse</i> | 137 |
| 21.3 | <i>Závěry</i> | 138 |
| 22 | DISKUZE VÝSLEDKŮ | 139 |
| 22.1 | <i>SYNTÉZA TOBERMORITU</i> | 139 |
| 22.2 | <i>PÓROBETON</i> | 140 |
| 22.3 | <i>UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ – POPÍLKOVÝ STŘEP</i> | 141 |
| 22.4 | <i>UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ – POLOPROVOZNÍ ZKOUŠKY</i> | 141 |
| 23 | ZÁVĚR | 143 |
| 24 | ZDROJE | 146 |
| 25 | SEZNAM OBRÁZKŮ | 159 |
| 26 | SEZNAM TABULEK | 164 |
| 27 | SEZNAM ZKRATEK | 165 |

Abstrakt

Nalezení nových surovinových zdrojů je v poslední době velmi skloňovaným a bezesporu aktuálním tématem. Využití druhotných surovin ve stavebních hmotách má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Fakulty stavební Vysokého učení technického v Brně mnohaletou tradici. Ještě delší tradici má výzkum, vývoj a výuka v oblasti lehkých stavebních materiálů.

Cílem mé vědecké práce je ověřit možnosti využití druhotných surovin u dvou typů lehkých stavebních hmot, kterými jsem se v dosavadní praxi zabýval. Pozornost je zaměřena na dva hlavní typy, autoklávovaný pórobeton, jako stavební materiál s přímým vylehčením a umělé kamenivo ze spékaných popílků jako materiál pro využití formou nepřímého vylehčení například betonů. V úvodu práce je uveden stručný souhrn současného stavu výzkumných prací v daných oblastech stavebních materiálů. Následně se práce věnuje jednotlivým příspěvkům autora k výzkumu v oblastech syntézy minerálu tobermorit jako základnímu kroku studia tvorby mikrostruktury pórobetonu. Následně je pozornost zaměřena na metodiku využití druhotných surovin pro výrobu pórobetonu autoklávováním v laboratorních i technologických výrobních podmínkách. V případě umělého kameniva se práce věnuje nejdříve tvorbě popílkového střepu v laboratorních podmínkách, následně vlastní technologii přípravy umělého kameniva samovypalem popílkových sbalků v poloprovozních podmínkách. Výsledky práce přinášejí relativně obsáhlý soubor poznatků, které potvrzují, že možnosti využití druhotných surovin pro výrobu lehkých stavebních hmot jsou široké. Druhotné suroviny nejsou jen levnější alternativou primárních surovin, schopných dosahovat obdobných parametrů, ale mnohdy umožňují zefektivnění technologie výroby, dosahují vyšších užitných vlastností stavebního materiálu, a kromě snížení výrobních nákladů eliminují negativní dopady lidské činnosti na životní prostředí.

Abstract

Finding new raw material sources has been a very popular and undoubtedly current topic recently. The use of secondary raw materials in building materials has a long-standing tradition at the Institute of Building Materials Technology and the Faculty of Civil Engineering at the Brno University of Technology. Research, development and teaching in the field of lightweight construction materials has an even longer tradition.

The goal of my scientific work is to verify the possibilities of using secondary raw materials for two types of lightweight building materials, which I have dealt with in practice so far. Attention is focused on two main types, autoclaved aerated concrete as a building material with direct lightening and artificial aggregate from sintered ashes as a material for use in the form of indirect lightening. At the beginning of the work, a brief summary of the current state of

research works in the given areas of building materials is given. Subsequently, the work is devoted to individual contributions of the author to research in the areas of synthesis of the mineral tobermorite as a basic step in the study of the formation of the microstructure of aerated concrete. Subsequently, attention is focused on the methodology of using secondary raw materials for the production of aerated concrete by autoclaving in laboratory and technological production conditions. In the case of artificial aggregates, the work is first devoted to the creation of ash body in laboratory conditions, then the own technology of preparing artificial aggregates by self-firing of ash pellets in semi-operational conditions. The results of the work bring a relatively comprehensive set of findings, which confirm that the possibilities of using secondary raw materials for the production of lightweight building materials are wide. Secondary raw materials are not only a cheaper alternative to primary raw materials, capable of achieving similar parameters, but often enable production technology to become more efficient, achieve higher utility properties of building materials, and, in addition to reducing production costs, eliminate the negative impacts of human activity on the environment.

Klíčová slova

Druhotná surovina, odpad, pórobeton, umělé kamenivo, tobermorit, agloporit, autoklávování, popílek, sklo, slévárenský písek, samovýpal.

Key words

Secondary raw material, waste, autoclaved aerated concrete, artificial aggregate, tobermorite, agloporite, autoclaving, fly ash, glass, foundry sand, self-firing.

Bibliografická citace

ČERNÝ, Vít. *Využití druhotných surovin v lehkých stavebních hmotách*. Brno, 2023. 165 s. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. Ing. Rostislavu Drochytzkovi, CSc., MBA, dr.h.c., doc. Ing. Karlu Kulískovi, CSc. a Ing. Robertu Štěpánkovi, kteří mi byli hlavními mentory a pomáhali formovat můj vědecko-výzkumný odborný růst.

Chtěl bych poděkovat všem pracovnícím a pracovníkům Ústavu technologie stavebních hmot a dílců, kteří mi byli vždy nápomocni při vědecko-výzkumných i pedagogických aktivitách. Byli mi rádci, inspirací a umožnili mi dosáhnout důležitých výsledků.

Rád bych poděkoval také všem studentkám a studentům, kteří byli velmi důležitou součástí a podporou mých výzkumných i pedagogických aktivit. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat Fakultě stavební Vysokého učení technického v Brně za poskytnutí nezbytného zázemí.

ÚVOD

V současné době je zkoumána využitelnost druhotných surovin v mnoha stavebních odvětvích. Využitelnost druhotných surovin se stává nutností z hlediska ekologického i ekonomického. Primární zdroje surovin jsou vyčerpateľné a jejich cena vzrůstá.

Eliminace emisí CO₂ je současným velkým světovým tématem. Při využívání fosilních paliv se koncentrace CO₂ v atmosféře zvyšuje. Dnes je koncentrace CO₂ v atmosféře na hodnotě 400ppm což je o 40 % více než v předindustriální době a nadále stoupá o 1-2ppm/rok [1].

Využití druhotných surovin ve výrobě stavebních hmot má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Fakulty stavební Vysokého učení technického v Brně mnohaletou tradici. Ještě delší historii má odborné a pedagogické zaměření na lehké stavební materiály. Z těch nejvýznamnějších akademických pracovníků, věnujících se této oblasti lze jmenovat zejména Prof. Dr. Ing. Milana Matouška, DrSc., následovaného doc. Ing. Karlem Kulískem, CSc. a především pak prof. Ing. Rostislavem Drochytzkou, CSc., MBA., dr. h. c., FEng.

Na výsledky těchto významných osobností Vysokého učení technického v Brně se snaží tato práce svým dílčím příspěvkem navázat a zhodnotit výsledky vlastních výzkumných prací, zaměřených na využití druhotných a netradičních surovin v technologii lehkých stavebních hmot.

Pozornost je věnována metodicky zejména dvěma druhům, které se principiálně liší z hlediska vylehčení. První reprezentuje materiál s přímým vylehčením a druhý pak materiál pro využití formou nepřímého vylehčení například betonů. Jedná se konkrétně o autoklávovaný pórobeton a umělé kamenivo, vyráběné samovypalem. Oba typy těchto lehkých stavebních hmot mají v České republice bohatou tradici. Společným znakem pro oba stavební materiály je možnost připravovat je na bázi úletového vysokoteplotního popílku. Zatím co technologie výroby autoklávovaného pórobetonu se v Česku realizuje již výhradně na bázi křemičitého písku, umělé kamenivo, vyráběné samovypalem, se již v Česku průmyslově nevyrábí. Cílem výzkumných prací proto bylo v případě autoklávovaného pórobetonu částečně vrátit do technologie druhotné suroviny a v případě umělého kameniva pak vlastní oživení a zefektivnění předchozí technologie samovypalem.

Práce je z tohoto důvodu logicky rozdělena do několika dílčích částí. Nejdříve je uveden stručný souhrn současného stavu zkoumané problematiky, představení obou technologií a základních pracovních a metodických postupů, označených jako „Teoretické podklady“. Následně se práce věnuje jednotlivým publikovaným příspěvkům autora k výzkumu v oblasti „Syntézy tobermoritu“ jako základnímu kroku studia tvorby mikrostruktury pórobetonu. Dále je v kapitole „Pórobeton“ pozornost zaměřena na studium možnosti využití druhotných surovin pro výrobu pórobetonu autoklávováním. Z hlediska metodiky a cíle práce se jedná o ověření přenositelnosti laboratorních výsledků do výrobně technologických podmínek. V případě

umělého kameniva se věnuje autor nejdříve tvorbě „Popílkového střepu“, následně vlastní technologii přípravy umělého kameniva samovýpalem popílkových sbalků v „Poloprovozních podmínkách“.

Experimentální práce, jejichž výsledky tvořily základ publikovaných prací, byly metodicky prováděny standardizovanými postupy, používanými v akreditovaných laboratořích na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Fakulty stavební Vysokého učení technického v Brně a které jsou v souladu s platnými technickými normami. Proto nejsou podrobně popisovány v textu práce, s výjimkou specifických laboratorních postupů, typických pro dané stavebních hmoty.

V závěrečných kapitolách autor shrnuje dosavadní poznatky, získané studiem, a experimentálním výzkumem v oblasti zvolených dvou reprezentantů lehkých stavebních hmot, sledující z hlediska metodicky splnění stanovených cílů práce.

CÍLE VĚDECKÉ PRÁCE

Cílem předkládané vědecké práce je shrnutí dosavadních výsledků autora v oblasti výzkumu ověření možnosti efektivního využití druhotných surovin v lehkých stavebních hmotách. Pozornost je metodicky zaměřena na dva hlavní typy, autoklávovaný pórobeton, jako stavební materiál s přímým vylehčením a umělé kamenivo ze spékaných popílků jako materiál pro využití formou nepřímého vylehčení například v betonech.

Dílčím cílem práce je prokázání vlivu vybraných druhotných surovin na strukturu a vlastnosti nejprve vápeno-silikátového kompozitu, vytvářeného v autoklávovacích kapslích (nádobkách). Návazným dílčím cílem je prokázání závěrů předchozí experimentální etapy v podmínkách přípravy pórobetonu v laboratorním autoklávu. Důraz byl kladen na studium tvorby minerálu tobermorit jako hlavního nositele pevnosti pórobetonu a na vlastní fyzikálně-mechanické vlastnosti.

U umělého kameniva je dílčím cílem nejprve prokázání vlivu druhotných surovin na strukturu a vlastnosti popílkového střepe, vypalovaného v muflové peci, a následně na vlastnosti granulovaného umělého kameniva, vyráběného samovypálem na aglomeračním roštu.

Závěrečným cílem je z hlediska metodického prokázání míry přenositelnosti laboratorně získaných výsledků do technologických odlevů a procesu autoklávování pórobetonu v podmínkách výrobního závodu. V případě lehkého kameniva formou zkušebních výpalů popílkových pelet na pilotním segmentu aglomeračního roštu.

TEORETICKÉ PODKLADY

1 PÓROBETON

1.1 Úvod k problematice pórobetonu

Pórobeton je lehký stavební materiál s výbornými tepelně-technickými vlastnostmi, v poměru k pevnostem, skvěle opracovatelný a ekonomicky výhodný. Je to materiál s dlouholetou tradicí počínaje od roku 1924. Pórobeton je přímo lehčený anorganický kompozitní materiál. Makropóry jsou uzavřené a mohou tvořit až 80 % celkového objemu. Pórobeton patří do skupiny přímo lehčených betonů, je to speciální druh betonu, jehož objemová hmotnost je menší než 2000 kg/m³.

Mezi primární suroviny patří vápno (nehašené), cement, energosádovec a písek. U nehašeného vápna je důležitý obsah volného oxidu vápenatého (95,6 %), který reaguje s vodou za vzniku hydroxidu vápenatého, potřebného pro tvorbu tobermoritu. Dále se u vápna sleduje jeho reaktivita charakterizována vzestupem teploty v průběhu hašení v závislosti na čase. U pórobetonu se sleduje čas, za který vápno dosáhne teploty 60 °C. Tuto teplotu by mělo vápno dosáhnout do 4-12 minut od zamíchání s vodou. Rychlý nárůst teploty je potřebný pro vhodnou reologii směsi a rychlejší tuhnutí. Při nedostatečné počáteční teplotě směs nedosáhne dostatečné pevnosti a může dojít až k porušení směsi zhroucením pórové struktury. Vápno dosáhlo teploty 60 °C za 6 minut a maximální teploty 77,6 °C. Energosádovec slouží ke stabilizaci struktury při tuhnutí směsi, tzn. že podporuje vznik tixotropní struktury. Křemičitý písek obsahuje přes 92 % oxidu křemičitého, který vstupuje do hydrotermální reakce. Při výrobě pórobetonu je sledován také obsah alkálií Na₂O a K₂O v písku, který je zde zastoupen do 2,2 %.

Písek pro použití do pórobetonu se domílá na kulovém mlýně na hodnotu měrného povrchu cca 200–300 m²/kg. Vylehčení se dosahuje reakcí vápna a hliníku za vzniku plynu, který strukturu nakypří. CaO, obsažené ve vápně, a SiO₂ obsažené v písku spolu reagují při hydrotermálních podmínkách za vzniku tobermoritu a různých kalciumhydrogensilikátových fází, které jsou nositelé pevností ve struktuře. Autoklávování je proces, který probíhá za zvýšeného tlaku (0,8–1,3 MPa) a teploty (174–193 °C) v prostředí nasycené vodní páry. Dle Mitsuda et al. při hydrotermálních podmínkách veškeré vápenaté složky obsažené v cementu a vápně reagují s křemenem [2]. Vzniká vysoce krystalický tobermorit, který má poměr Ca/(Al + Si) cca 0,8.

Jeho univerzálnost spočívá ve vyvážené kombinaci nízké objemové hmotnosti hmoty s dobrou konstrukční pevností. Nízkou objemovou hmotnost zajišťuje pórovitost materiálu, konstrukční pevnost tvoří velmi pevná krystalická struktura mezipórových stěn.

Pórobetonová hmota na vápeno-křemičité bázi je svojí strukturou, kde póry představují cca 50 % objemu materiálu, výborným tepelně-izolačním materiálem současnosti. Konstrukce z pórobetonu splňují ve většině případů tepelně-technické požadavky současných norem bez

dodatečného zateplení. Propustnost mikropórů pórobetonové struktury garantuje optimální difúzi vodních par a bezproblémové vyrovnávání vlhkosti vnitřního a venkovního prostoru.

1.2 Vytváření struktury pórobetonu

1.2.1 Reakce křemene s vápnem

Při výrobě komerčních vápeno-silikátových produktů, se zajišťuje reakce křemene a hydrátu vápenatého pomocí hydrotermálního ošetření. Během hydrotermálního působení reagují křemičité a vápenaté složky s vodou, a vznikají nové kalcium hydro silikátové (CSH) produkty. CSH fáze zastupuje ve vápeno-silikátovém kompozitu pojivovou fázi. Dojde k propojení nezreagovaných zrn křemen (agregátu) právě nově vzniklou CSH fází. Díky tomu je dosaženo požadovaných fyzikálně mechanických vlastností kompozitu. Hydrotermální úprava vápeno-silikátových produktů se provádí v praxi při teplotách páry mezi 150 °C až 220 °C, tlaku par 0,8-1,6 MPa a vytvrzování o délce 3 až 10 hodin [3][4][5].

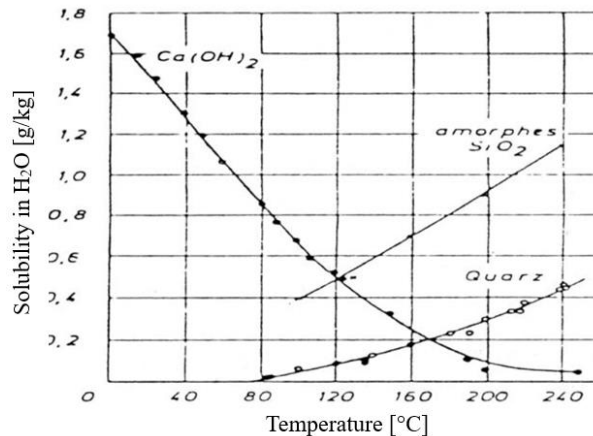
1.2.2 Rozpustnost křemene

Křemen je považován za jeden z méně rozpustných minerálů, a je považován za hlavní krystalickou formu oxidu křemičitého obsaženého v zemské kůře [6],[7],[8]. Po několik desetiletí je problematika rozpustnosti křemene zkoumána a objasňována. Byly provedeny mnohé studie rozpustnosti křemene, a to při teplotě 25 °C při atmosférickém tlaku, ale také byly provedeny studie při vysokých teplotách a vysokém tlaku [7],[11],[9],[10]. Alexandr a kol. ve svém příspěvku objasňuje, jaká je tvorba roztoku během rozpouštění oxidu křemičitého. Bylo zjištěno, že je v roztoku přítomná kyselina monokřemičitá. Tato kyselina vzniká porušením křemičitanů OH^- ionty z molekul vody [11],[8]. Rozpustnost oxidu křemičitého (SiO_2) se zvyšuje při pH vyšším než 9,14. Rozpustnost křemene je tedy závislá na hodnotě pH roztoku a to tak, že se lépe rozpouští při extrémních hodnotách pH, naopak se méně rozpouští při neutrálním pH [11],[8],[9]. Tato závislost se připisuje změně specifického povrchu zrnka křemene [12]. Rozpustnost křemene v alkalickém prostředí je definována rovnicí (1) [8].



Na rozpustnost křemene má dále vliv velikost a tvar zrn. Kulovitá zrna mají vyšší rozpustnost. Co se týče velikosti právě kulatých zrn, míra rozpustnosti významně stoupá při velikosti zrna $< 0,1 \mu\text{m}$. Pokud budou zrna větší než $0,1 \mu\text{m}$, bude zrno hydratovat a narůstat na rozměru. Jedná se tedy o kritickou hranici rozpustnosti kulových zrn křemene. Pórovitá konkávní zrna mohou mít zhoršenou rozpustnost. V pórech zrn může narůstat nově vysrážený křemen, a tím zpomalit rozpustnost celého zrnka [8],[13]. Obecně však platí, že čím vyšší bude měrný povrch křemene, tím větší plochou se může zrno rozpouštět. To znamená, že s rostoucím měrným povrchem by měla být rozpustnost rychlejší. Dále má významný vliv, zda

je křemen krystalický, nebo amorfní. Obecně lze říci, že s rostoucí aktivitou křemene vzrůstá míra rozpustnosti [8],[14],[15].



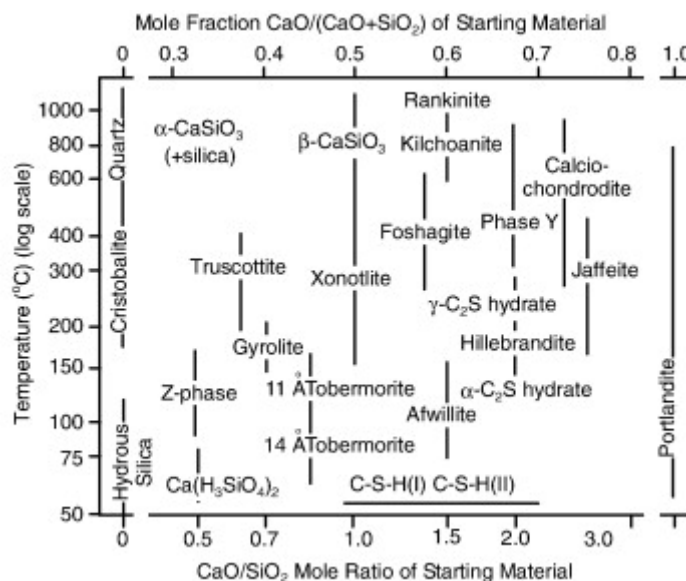
Obrázek 1 Závislost mezi rychlostí rozpouštění a teplotou křemíkových zdrojů a portlanditu [4]

1.2.3 Tobermorit

Tobermorit ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) je hydrát křemičitanu vápenatého získaný hydrotermální syntézou. Skupina tobermoritů je charakterizována z hlediska různých typů, jako jsou 9 Å (riversideit), 11 Å (tobermorit) a 14 Å (plombierit). Tyto jsou závislé na počtu molekul vody, a liší se d-rozestupem v XRD [16] [17]. 11 Å tobermorit je hlavní složkou autoklávovaných vápeno-silikátových kompozitů, jako je vápenopísková cihla, autoklávovaný pórobeton, a jiné podobné stavební materiály [18],[17],[19].

Množství a krystalinita tobermoritu v autoklávovaném pórobetonu ovlivňuje mechanické vlastnosti stavebního materiálu. Tobermorit po minerální stránce patří mezi kalcium hydrosilikáty. Jedná se o vzácný minerál, formovaný v silně alkalickém, hydrotermálním prostředí. Malé, listovité krystaly tohoto minerálu jsou vzájemně dobře prorostlé a formují kompaktní skeletovou strukturu autoklávovaného pórobetonu [20],[21].

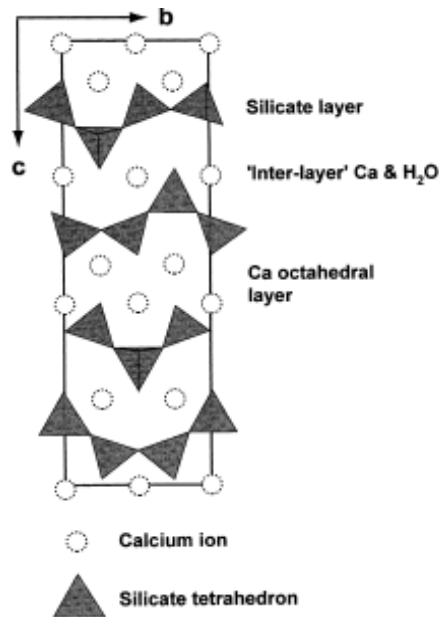
Systém C–S–H je velmi složitý. Je složen z amorfních gelů, málo krystalických (např. CSH I nebo II) ale i krystalických fází. Chemická struktura krystalových fází je různorodá v závislosti na molárním poměru Ca/Si, hydrotermálních podmínkách a množství vody, jak je patrné z následujícího obrázku.



Obrázek 2 Fázový diagram systému CaO – SiO₂ – H₂O v hydrotermálních podmínkách [22]

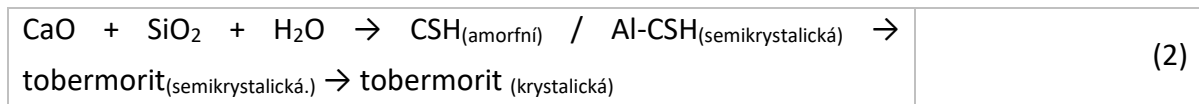
Tobermorit je charakteristický tím, že vzniká pouze za určitých hydrotermálních podmínek a určitém rozmezí molárního poměru oxidu vápenatého a oxidu křemičitého (C/S). Některé zdroje uvádějí jako ideální molární poměr C/S 0,83 [23]. Dále jako kritický molární poměr C/S pak zdroje udávají hodnotu 1,0. Při molárním poměru C/S 1,0 se může začít tvořit xonotlit, který je pro pórobeton nežádoucí. Tvorba xonotlitu snižuje fyzikálně mechanické vlastnosti vápeno-silikátového kompozitu. Xonotlit se často vyskytuje ve formě dlouhých vláken [24]. Literatura říká, že hraniční teplotou pro tvorbu tobermoritu je 150 °C. Na druhou stranu kritická teplota pro rozpustnost krystalického křemene je 170 °C [4]. Z tohoto důvodu byla vybrána jako hraniční teplota autoklávování v tomto výzkumu právě teplota 170 °C.

Struktura tobermoritu je vrstvená, sestávající z vrstvy vápenatého oktaedru se silikátovým plátem na obou stranách. Tetraedry SiO₄ jsou spojeny v nekonečnou křemíkovou vrstvu s opakujícím se řetězcem složeným ze tří tetraedrů [13]. Délka tří opakujících se jednotek tetraedrů SiO₄ je přibližně stejná jako vzdálenost mezi dvěma okraji v oktaedrové vrstvě [6]. Tyto vrstvy, jež se skládají z vápníku a dvou křemíkových vrstev, jsou odděleny a vázány s vnitřní vrstvou, obsahující ionty Ca²⁺ a molekuly vody. Množství těchto částic ovlivňují diverzitu tobermoritových skupin minerálů. Dobře známý je 11 Å tobermorit [Ca₄Si₆O₁₇·2H₂O]·(Ca·3H₂O), potom clinotobermorit [Ca₄Si₆O₁₇·2H₂O]·(Ca·3H₂O), 9 Å tobermorit [Ca₅(HSi₃O₉)₂·2H₂O] a 14 Å tobermorit [Ca₄Si₆O₁₆(OH)₂·2H₂O]·(Ca·5H₂O) [16][5].



Obrázek 3 Struktura tobermoritu, projekce v souřadnicích b-c [20]

Tobermoritová formace v $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{Al}_2\text{O}_3)$ systému, může být popsána například takto:



Nejprve se vytváří amorfnní gel CSH (v případě přítomnosti oxidu hliníku se vytváří semi-krystalická struktura CSH s Al substitucí). [25][2] Reakce probíhá podle Rov. (2) a formují se více komplexní krystalové fáze. Reakční proces v C-S-H systému je ovlivněn několika parametry, jako je teplota, tlak nasycené vodní páry, doba trvání hydrotermální reakce a přítomnost dalších iontů, které ovlivňují reakci a mikrostrukturu produktu [26],[114],[28],[29]. Dalším klíčovým atributem, kromě molárního poměru Ca/Si, je charakter oxidu křemíku ve zdroji křemíku. Existují dva typy SiO_2 – amorfnní a krystalický. Rozdíl mezi nimi je ve schopnosti nasycení roztoku pomocí iontů Si^{4+} . Reaktivnější oxid křemíku (amorfnní) zvyšuje tvorbu CSH, ale snižuje jeho přeměnu do komplexnějších fází. Takže původně vytvořený CSH gel, obzvláště při molárním poměru Ca/Si, řídí rychlost své transformace do tobermoritu. Tobermorit se snáze formuje z CSH gelů bohatých na Ca, než z těch bohatých na Si, s nízkým molárním poměrem Ca/Si. To indikuje strukturu původně vytvořeného CSH gelu a ovlivňuje jeho krystalizaci. Dlouhé řetězce v gelech bohatých na Si předchází přesunu křemíkového tetraedru do fází formy krystalu. Na druhé straně, krátké řetězce v gelech bohatých na Ca napomáhají krystalizaci gelu do více komplexní CSH fáze – tobermoritu [15],[30],[18],[114],[31],[32],[33].

Na tvorbu tobermoritu má vliv také vodní součinitel. S rostoucím vodním součinitelem se rozpustnost křemene téměř nemění, ale naopak s rostoucím vodním součinitelem vzrůstá výskyt tobermoritu [34].

Důležitou přísadou, měnící způsob průběhu reakcí v C-S-H systému, je síran vápenatý. Síranové ionty vstupují do reakce skrze rozpouštění síranu vápenatého do roztoku. Malé množství síranových iontů stimuluje reakci CaO s CSH (I) a dále tvoří SO₃ – substituované hydráty křemičitanu vápenatého. Většinou mají také významný vliv na vývoj tobermoritu a na jeho mikrostrukturu [36][12][18]. Velmi rozšířené je použití síranu vápenatého, který vzniká jako vedlejší produkt při desulfataci plynů z uhelných elektráren.

1.2.4 Vliv křemičitých surovin

První ze čtyř nejdůležitějších aspektů ovlivňujících vznik tobermoritu, je charakter vstupní křemičité suroviny. Hlavní vlastností je jejich mineralogický charakter, amorfní či krystalická forma suroviny a měrný povrch. Charakter křemičité látky nejvíce ovlivňuje vlastnosti vzniklých CSH gelů. Při použití krystalického křemene, ve formě křemičitého písku, vznikají gely o molárním poměru C/S ≈ 1,69. Z toho vyplývá, že jsou bohaté na vápník. Tyto gely se vyznačují kratšími řetězci. Naproti tomu při použití amorfního křemene vznikají gely s C/S ≈ 0,81, bohaté na křemík, s dlouhými řetězci, které obtížněji krystalizují [11]. Důsledkem je rozdílná rychlost rozpuštění křemičité látky, a tím nasycování roztoku těmito ionty. Amorfní látky jsou snáze rozpustné, tím nasycují roztok ve větší míře Si⁴⁺ ionty a CSH fáze jich obsahují více. Naproti tomu se krystalické látky rozpouští pomaleji, je spotřebováváno vyšší množství Ca²⁺ iontů na tvorbu CSH fází, tím jsou méně rozvětvené a snáze krystalizují na tobermorit [8].

Příměs amorfního křemičitanu ve formě popílku může urychlit tvorbu tobermoritu, ale v konečném důsledku ho vzniká méně. Tím popílek snižuje pevnost výsledného produktu a také objemovou hmotnost [13],[36]. Výsledný produkt zároveň obsahuje nezreagované částice popílku, tím jsou krystaly méně propojené. Důsledkem této mikrostruktury je také zvýšena nasákavost a smrštění [34], [36].

Velikost částic ovlivňuje rozpouštění křemičitých iontů do roztoku a tím vznik CSH fází. Nasycování roztoku křemičitými a vápennými ionty spolu úzce souvisí. Portlandit nemůže být rozpuštěn, pokud Ca²⁺ ionty nejsou určitou mírou spotřebovány, jako například tvorbou CSH gelu. Tedy rozpustnost křemene, a tím i portlanditu, klesá se zvyšující se velikostí zrna [16]. Jistý vliv má velikost částic také při hydrotermálních podmínkách. Se snižujícím se měrným povrchem křemičitanů, klesá schopnost rozkladu hydrogranátů, které krystalizují na tobermorit. V konečném důsledku tedy produkt obsahuje méně těchto fází [1],[24]. Avšak křemičitý písek o menším měrném povrchu tvoří více krystalický tobermorit a při delších autoklávovacích časech ho může obsahovat větší množství. Důsledkem může být také opožděná proměna tobermoritu na xonotlit [9].

1.2.5 Vliv morfologie SiO₂

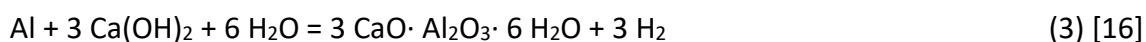
Druhotné suroviny jsou často charakteristické obsahem amorfního SiO₂. Amorfní SiO₂ je snáze rozpustný než krystalický SiO₂ a tím je více reaktivní. Haastrup a kolektiv [35] popisují kinetiku tvorby CSH gelu z amorfní mikrosiliky. CSH fáze vytvořena při molárním poměru C/S <1 odpovídá strukturou tobermoritu. Současně uvádí, že rozpustnost oxidu křemičitého udává rychlost reakce CaO a SiO₂. CSH fáze vzniklá z krystalického SiO₂ obsahuje vyšší množství Ca(OH)₂, naproti tomu, CSH vzniklé reakcí amorfního SiO₂ obsahují vyšší množství SiO₂. Přítomnost SiO₂ může zpomalovat krystalizaci CSH na tobermorit. Z toho plyne, že s použitím krystalického SiO₂ je sice reakce pomalejší, ale může vést k tvorbě více krystalického tobermoritu. Fleischhacker [37] ve své práci popisuje, že použití amorfní mikrosiliky ve vápeno-silikátovém kompozitu vedlo k tvorbě tobermoritu až při prodloužení hydrotermální výdrže na 16 hodin a zvýšeném molárním poměru C/S na 1.0, a při nižší době hydrotermální výdrže nebo nižším molárním poměru C/S nebyl tobermorit detekován.

1.2.6 Vliv jemnosti surovin na tvorbu tobermoritu

Velikost zrn křemene ovlivňuje rychlost tvorby CSH fází a tím i množství, nebo morfologii CSH. Bernstein a kol. zkoumali vliv velikosti zrn křemene na tvorbu tobermoritu 1,13 nm v technologii výroby autoklávovaného pórobetonu. Zkoumali rozdíl mezi velikostí zrna 8 μm a 16 μm. Zjistili, že při použití zrn o velikosti 8 μm došlo k rychlejší tvorbě tobermoritu, než při použití zrn o velikosti 16 μm. Kikuma a kol. se ve svém výzkumu zabývali vlivem křemene na hydrotermální syntézu tobermoritu. Zjistili, že rychlost rozpustnosti křemene byla do jisté míry ovlivněna právě velikostí částic ve výchozích směsích [34]. Velikost zrn křemene má tedy vliv na tvorbu tobermoritu. Někteří autoři se shodují, že díky jemnějšímu křemeni vzniká snáze krystalický tobermorit [14],[15]. Ovšem dle ISU a kol. reakce s hrubším křemenem dává vzniku silnějších a rozměrnějších lamel tobermoritu, kdežto u vzorků s jemnějším křemenem vzniká tobermorit o menších rozměrech [114][71]. Aby bylo možné syntetizovat 11 Å tobermorit, je podmínkou, aby velikost zrn křemíkového zdroje, byla menší než 0,08 μm [13].

1.2.7 Pórový systém

Vytváření struktury pórobetonu začíná při vylití suspenze do forem. Dochází k tzv. nakypřování, které způsobuje reakce hliníkového prášku a hydroxidu vápenatého. Kanehira et al. [25] uvedli, že reakce hliníku s vodou je urychlena v alkalickém prostředí. Nejdříve se naruší pasivní vrstva hliníku a poté začne probíhat hydratace hliníkového prášku za vzniku vodíku. Tento plyn vytváří pórovou strukturu pórobetonu. Celá reakce lze popsat pomocí chemické rovnice: [38]



Pórová struktura výrazně ovlivňuje fyzikálně mechanické vlastnosti pórobetonu. (Narayanan 2000) [10] (Alexanderson 1979) [39] Po nakypření dochází k tuhnutí hmoty, kde se vytváří základní mikrostruktura hmoty. Při této etapě dochází k reakci vápna a cementu s vodou za vzniku nekystalického kalcium hydro silikátu (CSH). Při hydrotermálních podmínkách nekystalický CSH reaguje s křemenem a vzniká vysoce krystalický 11 Å tobermorit [2],[12],[40],[41]. V přítomnosti Al iontů je tobermorit mimo jiné tvořen z katoitu. Katoit je typ hydrogarnetu a jeho chemické složení se mění v závislosti na obsahu Si v roztoku [40],[71]. Po 64 hod přechází tobermorit do xonotlitu [2].

Porézni systém pórobetonu, který definuje jeho fyzikálně mechanické vlastnosti, se dělí na vzduchové póry, makropóry vzniklé v důsledku expanze hmoty, mikrokapiláry a makrokapiláry. Dle Narayanan a kol. jsou změny fyzikálně mechanických vlastností pórobetonu dány hlavně charakterem mikrostruktury, jelikož rozložení pórů bývá téměř totožné [10]. Dále je pórová struktura pórobetonu charakteristická tím, že obsahuje převážně uzavřené mikropóry, které jsou vzájemně propojeny jen minimálně. Soustava uzavřených pórů zabraňuje průtoku vzduchu. Povrch pórů je díky nakypření drsný, čehož se dá využít například při fotokatalytické oxidaci NO_x [40].

Co se týče vlivu popelovin na strukturu pórobetonu, byl zkoumán například vysokoteplotní popílek. Bylo zjištěno, že pórová struktura popílkového pórobetonu je jemnější a kapilární póry jsou téměř eliminovány. Příčina eliminace kapilár spočívá v tom, že CSH na povrchu zrn popílku reaguje rychleji než na povrchu křemičitého písku, a tak dochází k rozpojování kapilár [58]. Při zkoumání vlivu fluidního úletového popílku na strukturu pórobetonu bylo zjištěno, že napomáhá snížení objemové hmotnosti. Principem je hromadění mikropórů kolem zrn fluidního popílku. To má ovšem negativní dopad na pevnost v tlaku zejména při vysokých náhradách fluidního popílku za písek [42].

1.2.8 Vliv doby hydrotermálních procesů

V průběhu autoklávování dochází k soustavné proměně krystalických fází, bez toho, aby došlo k rovnovážnému stavu. V počátku hydrotermální syntézy se měrný povrch krystalků zvyšuje, příčinou je krystalizace hmoty a vytváření mikrostruktury. V pozdějších stádiích naopak nastává děj, kdy se krystalky zvětšují, a tím se jejich měrný povrch snižuje. Tento děj je možný pozorovat po 20 hodinách autoklávování[6].

Prodloužení doby izotermické výdrže má za důsledek zvýšení hodnot mechanických vlastností a optimalizaci mineralogického složení. Delší hydrotermální ošetřování umožňuje vyšší míru krystalizace tobermoritu, kdy jsou jeho krystalky větší a lépe do sebe zapadají. Tím vytváří celistvější mikrostrukturu, což má za následek zvýšení hodnot mechanických vlastností pórobetonu. Při době izotermie na cca 20 až 72 hod a dostatku CaO může vznikat minerál

xonotlit, který ale není žádaný pro jeho nižší mechanické pevnosti v porovnání s tobermoritem.

1.3 Druhotné suroviny

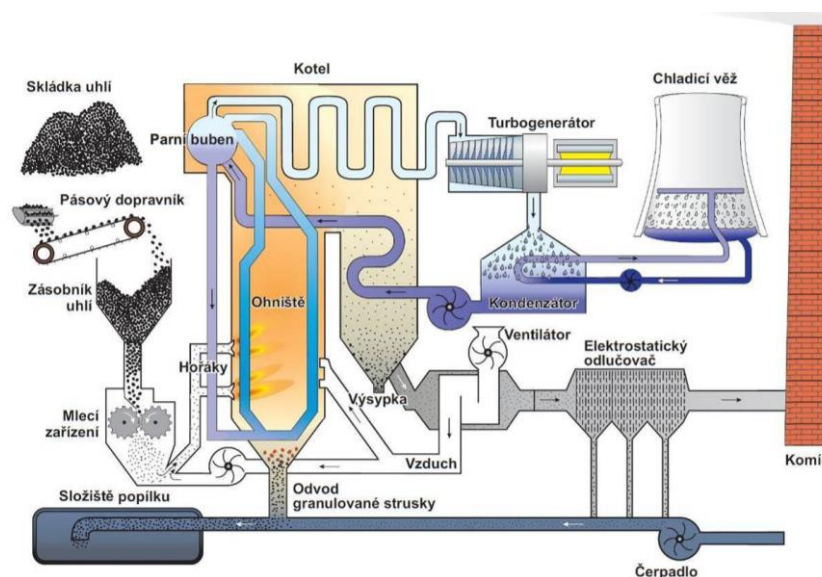
1.3.1 Vedlejší energetické produkty

Druhotné suroviny využívané ve stavebním průmyslu jsou nejčastěji odpadní materiály vznikající při spalování pevných látek. Tyto látky jsou často hromaděny na skládkách, které mají negativní dopad na okolní životní prostředí. Je zapotřebí stále hledat nové možnosti využití těchto odpadních látek nejen ve stavebnictví.

Pórobeton má vysoký potenciál pro využití odpadů ve vysokém množství díky jeho schopnosti vázat oxidy do struktury krystalických kalcium silikátových fází. Křemičitá surovina může fungovat jako plnivo i jako pojivo. Tato vlastnost je dána rozpustností křemičitého materiálu, která je závislá na hydrotermálních podmínkách autoklávování.

Mnoho výzkumů poukazuje na možnosti využití různých typů popelovin a dalších vedlejších produktů či odpadů z výroby (Dilmore 2001 [43], Holt 2005 [44], Huang 2012 [14], Ma 2016, Song 2015 [45] Wang 2016 [46]) Fyzikálně mechanické vlastnosti pórobetonu jsou především závislé na jeho mikrostruktuře, typu použitého pojiva a plniva, na porositě, distribuci velikostí pórů a vytvrzování matrice. (Narayanan 2000) [10]

V technologii autoklávovaného pórobetonu bylo zkoumáno hned několik druhotných surovin. Běžně využívanou surovinou jsou **vysokoteplotní popílky**, které mají pucolánové vlastnosti. Popílek tuhne a tvrdne z důvodu reakce aktivních složek pucolánu s hydroxidem vápenatým [8]. Literatura popisuje využití popílku jako náhrada portlandského cementu v cementových kompozitech, kde se využívá právě jeho pucolánových vlastností [13].

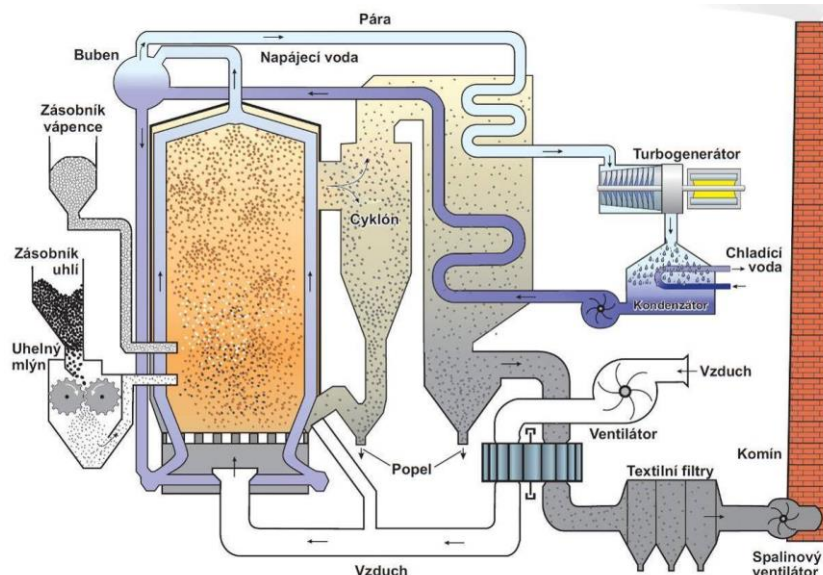


Obrázek 4 Schéma tepelné elektrárny s vysokoteplotním spalováním uhlí [47]

Vliv popílku na tvorbu tobermoritu je pospaný širším způsobem, a to zejména vliv surovin obsahující hlinitokřemičitany. V pórobetonu s vysokoteplotním popínkem je pozorovatelný tobermorit v morfologii vláken, což je způsobeno obsahem Al_2O_3 v popínku. Naproti tomu v pískovém pórobetonu se tobermorit vyskytuje spíše ve formě destiček [9],[23]. Pórobeton se surovinami obsahující sírany, byl pozorován dobře krystalický tobermorit v destičkovité podobě nazývaný „house of cards“. Názory na to, jaká morfologie více přispívá k vyšším pevnostem pórobetonu se liší. Obecně je za pevnější morfologii považována forma jehliček, ovšem vyskytují se názory, že struktura „house of cards“ přispívá k pevnostem více [36].

Co se týče uhelných popílků, v současnosti se jeví jako využitelný také fluidní úletový a ložový popel. Využití fluidních úletových popílků v technologii výroby pórobetonu je dle výzkumů vhodné pouze v určité náhradě za křemičitý písek. Náhrada by se měla pohybovat v rozmezí 25 až 50 %. Vyšší náhrada má za následek výrazné snížení pevnosti pórobetonu v tlaku.

Ve fluidním ohništi probíhá spalování při teplotách okolo 850 °C. Při spalování vznikají dva druhy popílků, ložový a úletový. **Úletový (filtrový) popílek** (FBC ash) je z kotle odnášen zároveň se spalinami a je zachycován na elektroodlučovačích. **Ložový popílek** je hrubší frakce oproti úletovému popínku. Je to způsobeno jeho vznikem, kdy těžší tuhé zbytky ze spalování nejsou odnášeny zároveň se spalinami, ale jsou v odlučovači vráceny zpět do kotle. Odtud je ložový popílek odsáván, aby se udržela konstantní fluidní vrstva spalování. Následně je zchlazen a uložen v sílech. Oproti úletovému popínku se také liší svým chemickým složením, kdy ložový popílek obsahuje vyšší poměr volného vápna [13],[36],[34].



Obrázek 5 Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalováním uhlí [47]

U fluidního popílku nedochází k protavování popílkových částic, zrna zůstávají porézní, mají vrstevnatou strukturu, velký měrný povrch. Obsahují reaktivní minerální fázi, což se může projevit pucolánovými vlastnostmi fluidních popílků [48]. Fluidní popílek je složen z

významného podílu vápna (CaO), anhydridu (CaSO₄), kalcinovaných jílových materiálů a křemene (SiO₂). Síraný, obsažené v anhydridu mají podobné vlastnosti jako sádrovec a z toho důvodu teoreticky není potřeba do pórobetonu s fluidním popílkem sádrovec přidávat. Vlivem příměsí fluidního popílku na vznik tobermoritu se zabýval také ROBL T. et al [30]. V cementových kompozitech je ale použití fluidního popílku velmi omezené z důvodu vysokého obsahu SO₃ a volného vápna [49]. V popílků je SO₃ obsažené v podobě síranu vápenatého (II-anhydrit), který při styku s vodou reaguje a zvětšuje mnohonásobně svůj objem a zapříčiní vznik trhlin v materiálu. V neposlední řadě reaguje síran vápenatý s oxidem hlinitým a hydroxidem vápenatým za vzniku ettringitu, který zvětšuje svůj objem až o 125 % [13],[36],[34],[36]. Tyto negativní vlastnosti popílku lze eliminovat pomocí autoklávovacího procesu ([36]) Fluidní popílek je ve srovnání s vysokoteplotním více reaktivní a tvoří tak menší krystaly tobermoritu [36]. Optimální dávku fluidního popílku stanovili Balkovič et al. na 15–20 % náhrady za křemičitou složku [50].

Využití ložového popele jakožto plniva v silikátových kompozitech je omezené množstvím nespáleného uhlíku. Zbytky uhlíku lze sice velmi snadno oddělit, ale jedná se o další technologický krok při výrobě pórobetonu, což může vést k prodražení výroby [11]. Využití fluidních popílků s obsahem uhelných zbytků, ovlivňuje strukturu hydrátů a pórovitost autoklávovaného pórobetonu [8].

1.3.2 Popílkový pórobeton a jeho zdravotní nezávadnost

Autoklávovaný pórobeton je vyráběn z přírodních surovin nebo i vedlejších průmyslových produktů, které často umožňují zvýšit pevnost a trvanlivost silikátových stavebních hmot [51][52][53][54]. Materiál vyrobený na bázi popílků může vyvolávat asociace možného rizika. Všechny použité suroviny jsou však v pórobetonových výrobcích pevně chemicky vázány a nemůže dojít k jejich únikům do vnitřního prostoru budov. Navíc pórobetonové výrobky nemají přímý kontakt s interiérem stavby, protože jsou opatřeny omítkami nebo obklady. Na základě zhodnocení fyzikálně-chemických vlastností pórobetonových výrobků, vyhodnocení výsledků analýz arzenu ve vodním výluhu a v sušině, emanace radonu a objemové aktivity rádia stejně jako i zhodnocení kritérií a koncentrací škodlivých látek, které jsou uvedené v předpisech na ochranu zdraví a ochranu životního prostředí, je možné konstatovat, že šedý pórobeton je považován za zdravotně neškodný a nepředstavuje riziko ohrožení zdraví ani životního prostředí [50].

1.3.3 Netradiční druhotné suroviny

Co se týče méně používaných alternativních surovin, byla zkoumána využitelnost například hlušiny z těžby železné rudy, z těžby uhlí, ale hlavně různé druhy popelovin, škváry, strusky, nebo mletého skelného recyklátu [7],[11]. Využití odpadů z metalurgických procesů, zejména

pak mletých vyzdívek pecí a podobných odpadů, je zatím neprobádanou oblastí. Stejně tak dopad takových druhotných surovin na tvorbu pórového systému pórobetonu [24],[23],[14]. Dále byla předmětem předchozích výzkumů struska, jakožto náhradní křemičitá surovina pro výrobu pórobetonu. Struska je bohatá na sloučeniny vápníku a křemíku, z tohoto důvodu se jedná o vhodnou náhradu písku. Nevýhodou je však forma obsahu vápníku. Vápník je ve strusce vázán v sloučeninách, jako například uhličitán vápenatý, což vede k snížení účinnosti nakypření pórobetonu [36].

1.3.3.1 Uhelná škvára

Při vysokoteplotním spalování hnědého uhlí se v loži pece hromadí černý sklovitý materiál, který má zrnitost obdobnou šterku, jedná se o škváru (slag). Takto vznikající škvára je velmi nehomogenní, oproti škváře, která vzniká při spalování černého uhlí, má vyšší obsah CaO a navíc obsahuje mulit, oxid křemičitý, oxid železa, anortit, melilit, pálené jíly, magnetit a sádrovec (Dobeš, 2013 [55]). Také může obsahovat i jiné nespálené zbytky uhlí a některé sloučeniny síry. Tyto zbytky jsou nežádoucí pro použití v cementových kompozitech z důvodu jejich škodlivosti (Smarzewski & Barnat-Hunek, 2016 [45]). Naopak pozitivní vliv by tento aspekt měl u technologie výroby autoklávovaného pórobetonu (AAC), kdy by sloučeniny síry podpořily tvorbu tobermoritu, jak uvádí Chucholowski, Holger a Thienel (2018) [56], přičemž tobermorit byl v morfologické struktuře „domeček z karet“ (house of cards). Podle nich tato morfologická struktura tobermoritu se vykazuje vyššími pevnostmi v tlaku než jehlovitá struktura, která bývá obecně považována za pevnější.

1.3.3.2 Skelný recyklát

V cementových kompozitech je kladen důraz na velikost zrna recyklovaného materiálu. Vzhledem k tomu, že se jedná o amorfní SiO₂, existuje riziko alkalicko-křemičité reakce. Aby se tomu zabránilo, mělo by mít sklo maximální velikost zrna 0,3 mm. Naopak mleté sklo pomáhá potlačit reakci alkalického křemičitanu, protože jemně mleté sklo vykazuje pucolánovou reakci, spotřebovává portlandit za vzniku kalciumhydrosilikátových (CSH) fází, které obalují reakční okraj skleněných zrn, a snižuje hladiny monosulfátu (Zheng, 2016 [57]; Lee, Hanif, Usaman, Sim, & Oh, 2018 [59]). V případě pórobetonu platí tato podmínka rovněž. Vzhledem k tomu, že je pórobeton během hydrotermální úpravy vystaven vlhkému a teplému prostředí, nastanou ideální podmínky pro nežádoucí alkalicko-křemičitou reakci. Vliv přísadky mletého obalového skla zkoumali Walczak, Małolepszy, Reben, Szymański a Rzepa (2015), kteří pozorovali změny v mikrostruktuře pórobetonu. Při nahrazení křemenného písku sklem, došlo ke změně morfologie z deskovité na vláknitou. Dále jejich výzkum ukazuje, že ideální limit náhrady písku sklem je 8 %. Při vyšší míře náhrady byla snížena pevnost v tlaku pórobetonu.

1.3.3.3 Slévárenský písek

Jedná se o slévárenskou formovací směs obsahující křemenný písek, které je používáno k výrobě slévárenských forem pro odlévání litiny. Po rozebrání forem a vyjmutí odlitků je písek odvážen jako odpadní materiál. Foundry sand je slévárenská formovací směs obsahující křemenný písek, který je velmi čistý a kvalitní křemičitý materiál. Foundry sand obsahují pojiva, které písek vytvrzují. Písky se podle typu pojiv dělí na písky pojené jílem (clay-bonded sands, green sand) a chemicky pojené písky (chemically-bonded sands) [112],[62],[58]. Studie prokázaly možnost využití slévárenských písků (foundry sand) v cementovém kompozitu [112],[60],[61]. Ve studiích je např. použit křemenný písek s obsahem sodného vodního skla typu 40-42° Bé. Směs s vodním sklem je vytvrzována pomocí CO₂ (vytvřování vodního skla je způsobeno tvorbou gelu kyseliny křemičité vlivem chemické reakce). Po odlití tekutého kovu do těchto forem a ztuhnutí odlitků, jsou formy rozebrány, odlitky zpracovány a písek odvážen jako odpad.

1.3.3.4 Vyzdívka Silica

Jedná se o kyselou vyzdívku tavicích pecí na bázi SiO₂. V tomto případě přesněji středofrekvenčních indukčních kelímkových pecí. Mezi potencionálně vhodné druhotné suroviny se mohou řadit vyzdívky (lining) pecí a dalších komponentů namáhaných teplotou (cihly, trubky atd.). Tyto odpady zatím nebyly zkoumány v technologii výroby pórobetonu ani v dalších stavebních materiálech. Jsou to žárovzdorné materiály, které mají vysoký obsah oxidu křemičitého a hlinitého. Vyzdívky pecí jsou namáhány střídáním teplot, korozivním působením strusky a oceli. Dochází tak k rychlému opotřebení a tvorbě prasklin na vyzdívce [62]. Pro následující experimenty byla využita kyselá vyzdívka středofrekvenčních indukčních kelímkových pecí na bázi SiO₂ a zbytky šamotových tvárnic, které se používají při výrobě pískových forem jako vtokové soustavy.

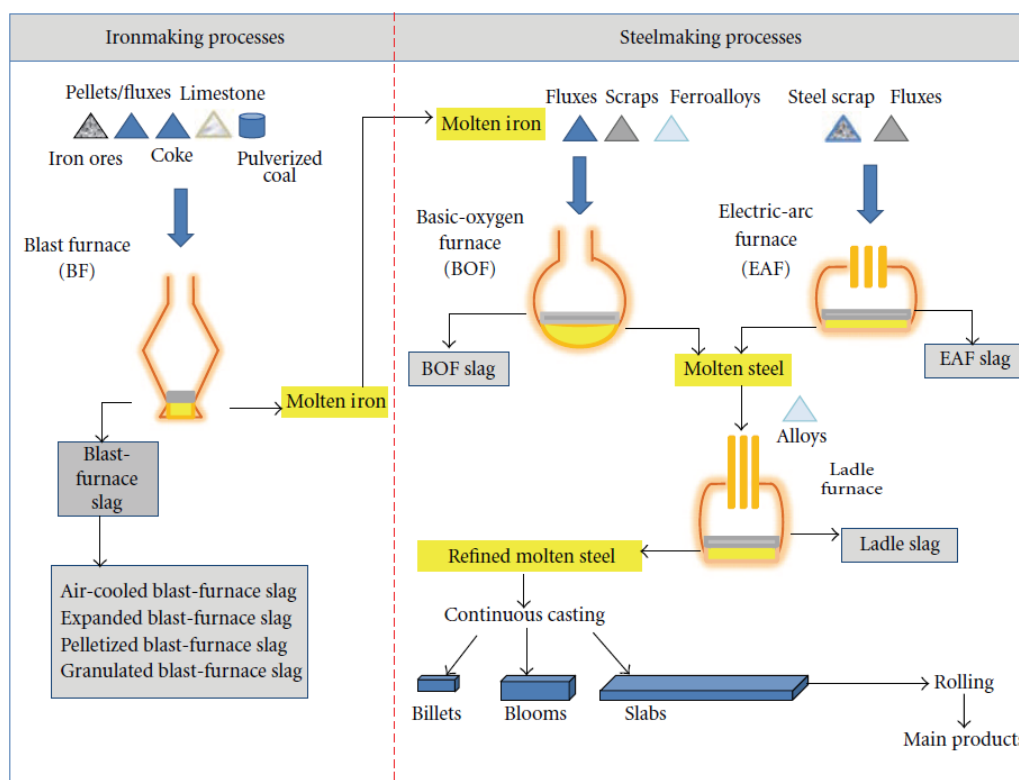
1.3.3.5 Pánvová struska

Pánvová struska (ladle slag) vzniká v sekundární metalurgii, tzv. mimopecní metalurgii [63]. Pánvová struska je stažená z hladiny tekutého kovu. Obsahuje převážně legující prvky a produkty odsíření a odfosfoření jako jsou Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, MnO, SiO₂, CaO, F₂O₅ a SO₄. Chemické složení ladle slag se liší od steel furnace slag nízkým obsahem FeO a vyšším obsahem Al₂O₃. Hlavní minerál pánvové strusky je C₂S a z důvodu pomalého procesu chlazení je velmi jemná [42].

1.3.3.6 Šamotové valounky

Jedná se o zbytky šamotových tvárnic používaných při výrobě pískových forem sloužící jako vtokové soustavy, skrze které je rozváděn tekutý kov. Valounky vznikají omíláním šamotových střepů při průchodu dopravníkem během mechanické regeneraci formovacích směsí. Takto

vzniklé valounky se vyseparují jako odpad. Získaný podrcený jemný písek z furanové směsi se opětovně použije.



Obrázek 6 Vývojový diagram procesů výroby železa a oceli [64]

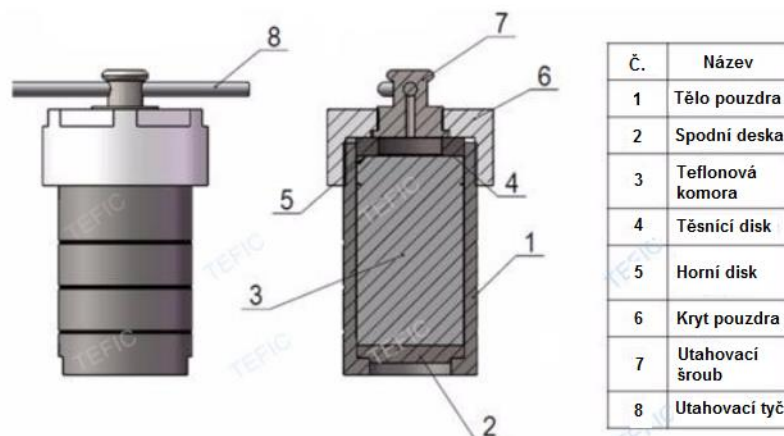
1.3.3.7 Mikrosilika

Mikrosilika je amorfní SiO_2 , který se běžně získává pomocí filtrů při výrobě ferosilicia a křemíku v elektrických obloukových pecích. Aplikace mikrosiliky v žáruvzdorných materiálech je známá již více než 40 let. Hlavní role mikrosiliky v žáruvzdorných keramických materiálech je reakce v systému pojiv včetně reakčního mechanismu při různých teplotách. Různé teploty mohou být v rámci reakcí kritické. Mikrosilika se skládá z kulovitých částic se středním průměrem cca 0,15 mikronů. Tyto kulovité částice jsou stavební jednotkou primárních aglomerátů, které jsou k sobě vázány silnými vazbami. Velký měrný povrch částic a široká distribuce mikrosiliky zvyšuje efektivitu obalení zrn a také funkčnost žárových keramických materiálů ve srovnání s úzkou frakcí. Mikrosilika je obvykle nejjemnější součást v systému, která má specifickou povrchovou plochu cca $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Povrchové vlastnosti a možné nečistoty jsou důležité pro určení vlastností finálního výrobku. Mikrosilika může přispívat více než 50 % celkové plochy povrchu částic ve směsi.

1.4 Základní metody pro experimentální ověření využitelnosti druhotných surovin v pórobetonu

1.4.1 Syntéza tobermoritu

Pro syntézu hydrátů křemičitanu vápenatého jsou vstupní suroviny smíchány s vodou, vodní součinitel je volen v závislosti na konzistenci směsi tak, aby směs dosáhla konzistence pasty (dle modifikované metody ČSN EN 1015-3:2000). Konzistence pasty je zkoušena tak, že je materiál umístěn do předepsaného prstence (spodní průměr 75 mm, horní průměr 65 mm a výška 40 mm). Prstenec je umístěn na Haegermannův pokleповý stolek. Následně je podroben 10, resp. 15 úderům a měřen průměr rozlití. Při 10 úderech je třeba splnit rozmezí 105-120 mm a při 15 úderech pak 120-140 mm. Z připravené hmoty jsou vytvořeny zkušební vzorky o velikosti 20 x 20 x 100 mm. Odformování probíhá po 24 hodinách zrání v laboratorních podmínkách (teplota 23 ± 2 °C, relativní vlhkost minimálně 50 %). Hydrotermální reakce vzorků probíhá v laboratorním autoklávu (kapsle) (Obrázek 7 a Obrázek 8), který se skládá z teflonové vložky a ocelového obalu s dvojitým uzávěrem



Obrázek 7 Schéma autoklávací kapsle (nádobky)



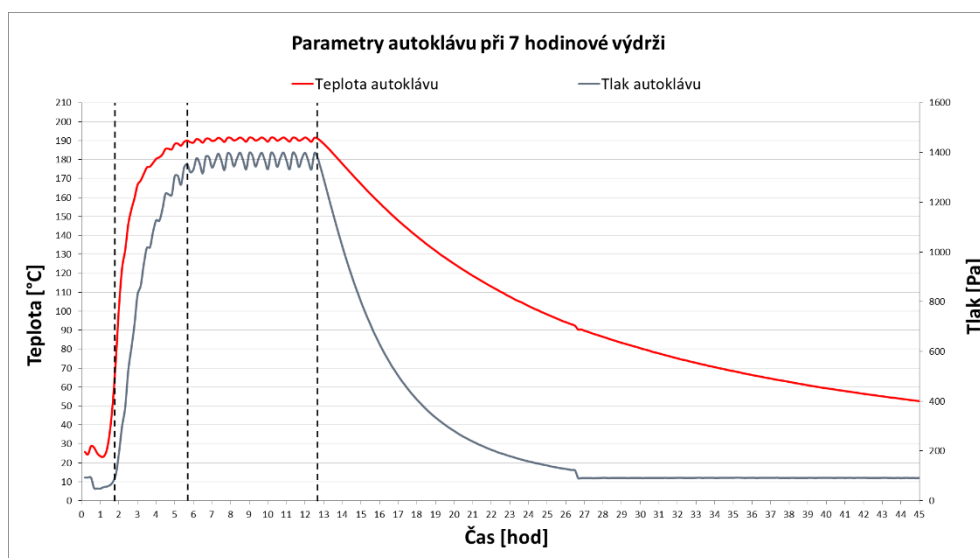
Obrázek 8 Autoklávací kapsle

(objem: 300 ml, v horní části levého obrázku: teflonová vložka, ve spodní části levého obrázku: tlaková nádoba, pravý obrázek: sestavený autokláv před vložením vzorku a uzavřením)

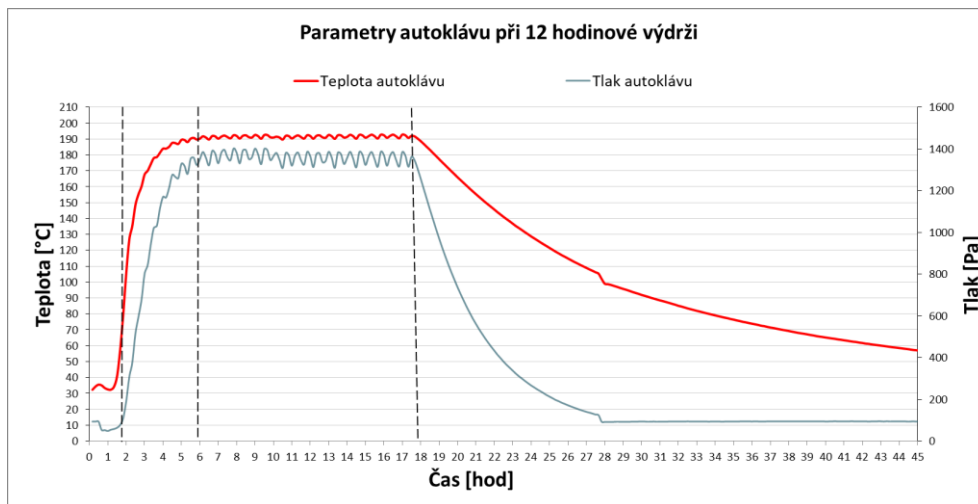
Do teflonové vložky je vložena distanční podložka. Dále je do teflonové vložky nalito množství vody o objemu 10 % z objemu vložky. Na distanční podložku je uložen vzorek tak, aby nebyl v kontaktu s vodní hladinou. Autoklávovací kapsle jsou uloženy do sušárny, kde je zajištěna potřebná teplota (170 – 190 °C).

1.4.2 Autoklávování vzorků v laboratorním autoklávu

V laboratorním autoklávu byla ve druhé fázi řešení autoklávována zkušební tělesa pórobetonu o rozměrech vzorku 100 × 100 × 100 mm. První fází je příprava pískovo-síranového kalu s požadovaným množstvím vody pro rozlití 25 cm (dle technologie výrobního závodu). Kal se předeřeje na teplotu 40 ± 2 °C. Předem zhomogenizované vápno, cement a druhotná surovina se vsypou do míchačky s kalem a mísí se po dobu 45 sekund. Poté se setřou stěny míchačky a přidá se hliníková suspenze. Směs se mísí po dobu 60 sekund a celé míchání nesmí trvat déle jak 120 sekund. Čerstvá surovinová směs se nalije do forem, předeřátých v sušárně při 40 °C. Zrání vzorků probíhá v sušárně při 40 °C po dobu 24 hodin. Poté se vzorky odformují. Po celou dobu zrání jsou vzorky zakryté polypropylenovou folií, pro udržení vlhkosti ve vzorku. Autoklávovací cyklus začíná vakuováním na hodnotě 50 kPa po dobu 30 minut. Následné autoklávování vzorků probíhá v laboratorním autoklávu při 7 a 12hodinové izotermní výdrži 190 °C. Teplota rozpustnosti křemičitého písku při hydrotermálních podmínkách je 180 °C. Pro zaručení vhodných hydrotermálních podmínek i v jádru vzorku je zvolena teplota výdrže 190 °C. Tvorba tobermoritu a vytvrzení směsi je závislá mimo teplotu také na době autoklávování. Zvolená 7 hodinová doba se opírá o reálnou průmyslovou technologii výroby. Pro sledování vývinu tobermoritických fází byla stanovena také druhá doba izotermní výdrže na 12 hodin. Obsah vody v autoklávu je zvolen s ohledem na zaručení vzniku nasycené vodní páry. Celkový proces je zaznamenáván a výsledné grafy jsou v Obrázek 9 a Obrázek 10.



Obrázek 9 Parametry autoklávování při 7hodinové výdrži 190 °C



Obrázek 10 Parametry autoklávování při 12hodinové výdrž 190 °C

Fotografie laboratorního autoklávu je na Obrázek 11. Na levém obrázku je zavřený a plně izolovaný autokláv. Na železné konstrukci je umístěn jeřáb, který zajišťuje manipulaci s vrchním víkem autoklávu. Na pravém obrázku je autokláv otevřený, tzn. bez zabezpečení pomocí šroubů okolo víka autoklávu a zároveň je víko autoklávu zvednuto. Na víku autoklávu je zavěšen koš na pórobetonové kostky.



Obrázek 11 Fotografie laboratorního autoklávu

2 UMĚLÉ KAMENIVO

2.1 Spékané kamenivo na bázi vysokoteplotních popílků

Technologie výroby umělého kameniva ze spékaných popílků je ve světě známá již několik desítek let. Obecně bylo prokázáno, že většina druhů produkovaných popílků je k danému účelu vhodná. Optimálních výsledků bylo většinou dosaženo v případě zpracování popílků z černého uhlí. V současné době výroba a užití spékaného kameniva z popílků celosvětově stagnuje. Hlavním důvodem je nezvládnutá technologie výroby z hlediska dosahovaných ekonomických parametrů.

U nás bylo již dříve toto kamenivo vyráběno technologií Corson pod obchodním názvem Agloporit. V České republice vedou v současnosti ekologické a ekonomické důvody ke snaze o inovaci technologie výroby umělého kameniva z popílků. Nová technologie výroby bude plně využívat principu samovýpalu vsázky vlastním obsahem spalitelných látek, současně s omezením dříve nadměrně používané funkce kontinuálního zapalování vsázky plynovými hořáky. [65]

Evropské i celosvětové trendy ve vývoji nových technologických procesů ve stavební výrobě vyvozují trvalý tlak na zajištění výroby kvalitního lehkého umělého kameniva, jeho využívání má především ve vyspělých zemích stoupající tendenci. Ze zemí střední a východní Evropy na tento trend vývoje reagovalo pouze Polsko výstavbou závodu na výrobu lehkého umělého kameniva ze spékaných popílků v Gdaňsku, tento závod je vybaven licenčním výrobním zařízením od firmy Lytag z Velké Británie. Technologická úroveň výrobního procesu je však v tomto případě ještě starší než technologie Corson.

Technologie výroby umělých kameniv samovýpalem jsou ve světě provozovány často v původním formátu s využitím kvalitních černouhelných popílků, které obsahují optimální množství nedopalu, bez nutné korekce paliva. V tomto oboru neexistuje ve světě konkurenční prostředí a společnosti se tak nevěnují výzkumu a inovacím. Z tohoto důvodu je problematika umělého kameniva ze spékaných popílků poměrně málo prozkoumána a je minimum výzkumných prací, věnujících se procesu tvorby popílkového střepeu při samovýpalu. Pokud tedy zvažujeme možnost znovuoobnovení výroby v tuzemských podmínkách, je nezbytné nejen inovovat stávající technologii, ale především věnovat se studiu procesu reakcí v pevné fázi a tvorbě struktury popílkového kameniva.

2.2 Umělé kamenivo z popílků, vyráběné za studena

Zpracování vedlejších energetických produktů je významnou možností náhrady přírodních materiálů běžně používaných při výrobě stavebních hmot, např. umělého kameniva. V současné době je řešena možnost výroby umělého kameniva na bázi popílku, vyráběného studenou cestou. Při výrobě je možno využít jak vysokoteplotní popílků, tak popílků z fluidního

způsobu spalování, s výhodou i jejich kombinaci. Jako pojivo je použit jak samotný fluidní popílek, tak cement nebo pálené vápno. Pro zlepšení vlastností je možno přimísit například i mletou strusku. Optimálně vlhčený materiál je pak dále granulován na granulačním talíři a pelety jsou ponechány k vytvrzení v normálních expozičních podmínkách. [66]

2.3 Granulace

2.3.1 Granulační talíř

Prvním zařízením pro vytváření popílkových sbalků je technologií Lytag využívaný granulační talíř. Pro laboratorní zkoušky se využívá menší verze talíře o průměru např. 120 cm, uzpůsobená k možnosti regulace otáček a sklonu talíře jako dvou zásadních parametrů, které rozhodují o optimálním průběhu peletizace.

Vzhledem k variabilitě nastavení granulačního talíře je důležité nejprve najít optimální sklon a rychlost pro kvalitní průběh peletizace, kdy bude odstředivá síla přibližně v rovnováze s gravitační.

Při peletizaci na granulačních talířích dochází často ke vzniku velmi široké frakce např. 0–32 mm. Tento fakt je v praxi minimalizován kontinuálním provozem, kdy na sebe drobná zrna ještě nabalují nově přivedený suchý popílek, výkon zařízení je tím však snížen. Největší podíl kvalitních zrn se vyrobí především po styku suchého popílku s kapkami vody vhodné velikosti, kdy dojde k okamžitému spojení zrn. Optimálně vlhčené pelety již nejsou schopny nabalení většího množství popílku a je třeba dalších otáček talíře k jejich průběžnému vlhčení a nabalování dalšího materiálu.

2.3.2 Válcový granulátor

Princip vytváření pelet je v případě válcového granulátoru založen na dvou protiběžných ocelových válcích s povrchovou bandáží z gumy. Tato je opatřena dezénem ve tvaru drážek lichoběžníkového průřezu. Oproti talíři jsou tak vytvářena zrna prakticky konstantního průřezu dle požadavku na zrnitost.

V porovnání s granulačním talířem je válcový granulátor velmi jednoduché strojní zařízení, při srovnatelném výkonu má podstatně nižší hmotnost, malé rozměry a v konečném důsledku podstatně nižší náklady na výrobu stroje než u výkonově srovnatelného talíře. Nevýhodou válcového granulátoru je pracná a technologicky náročná výroba pryžového dezénu, který navíc s ohledem na jeho opotřebení v podmínkách velkokapacitní hromadné výroby musí být pravidelně vyměňován v časovém intervalu cca 1krát za 3 měsíce. Druhou nevýhodou je tvar výsledného granulátu, který má sice pravidelný čtvercový průřez, avšak třetí rozměr bývá často nadlimitní a ve většině případů překračuje poměr šířka:výška 1:2.

Z Obrázek 14 a Obrázek 16 je zřejmé, že tvar kameniva není tak kvalitní jako v případě granulačního talíře. Hlavním rozdílem ve struktuře jednotlivých typů granulátů je především

v kompaktnosti zrn. Zatímco při granulaci na talíři je popílek nabalován vrstvou po vrstvě a vytváří tak hutnou, pevnou strukturu, při granulaci pomocí válců je surovina pouze tlakem protiběžných válců lisována a vzniká tak kromě kvalitních i vysoký podíl nepravidelných nekompaktních zrn. Další zajímavý jev je patrný právě při granulaci fluidních popílků, obsahujících volné i vázané vápno. Kdy byly zaznamenány rozdíly v obsahu vápna na okraji a ve středu granulovaného zrna.



Obrázek 12 Pohled do násypky granulačních válců



Obrázek 13 Vytváření pelet na granulačním talíři



Obrázek 14 Nevypálená zrna z válců



Obrázek 15 Nevypálená zrna z talíře



Obrázek 16 Zrna z granulačního válce



Obrázek 17 Zrna z granulačního talíře

Na následujících obrázcích je názorně představen proces sbalkování v jediném v současné době provozovaném závodě na umělé spékané kamenivo Pollytag v polském Gdaňsku. Tento využívá v Nizozemí upravenou Anglickou technologii Lytag. [67]



a) Boční pohled na sbalkovací talíř



b) Sbalkování popílku



c) Pohled na přívod vody



d) Vynášení sbalků

Obrázek 18 Vytváření popílkových sbalků v závodě Pollytag v Gdaňsku

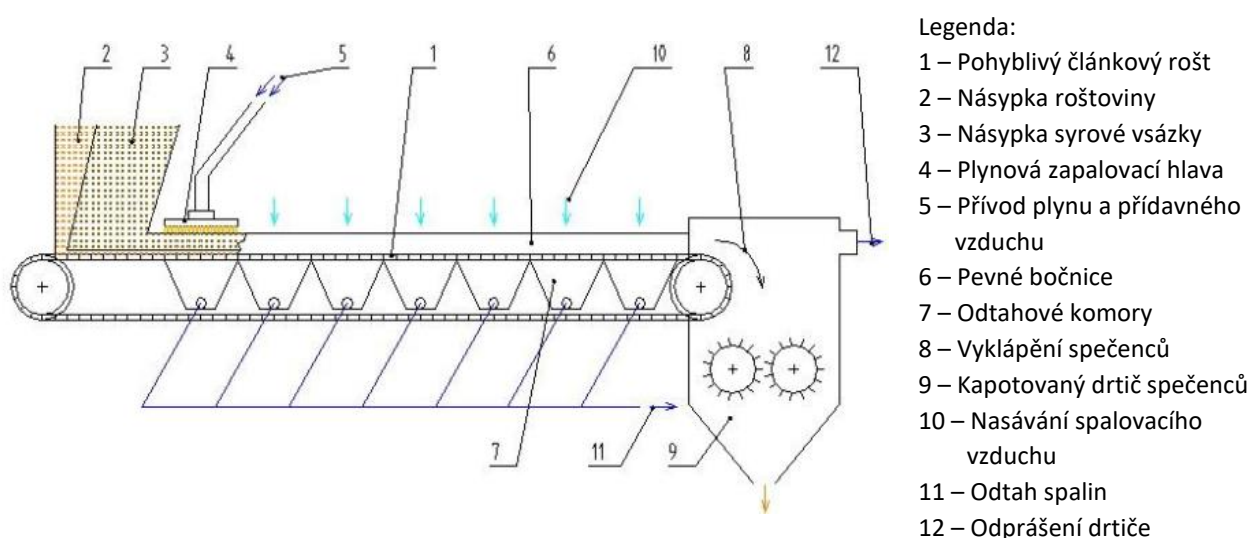
Při výrobě agloporitu je třeba vytvořené sbalky rychle vysušit a vypálit, přičemž oba procesy je možno výhodně spojit při použití jednoho agregátu. Pára přitom musí ze sbalků uniknout tak, aniž je nějak poruší. Pro výpal je zapotřebí dodržovat rovnoměrnost jakosti sbalků, především jejich stejnoměrnou zrnitost a tím prodyšnost vsázky a samozřejmě též jejich stejnoměrný

obsah nedopalu, resp. množství přidávaných uhelnatých hořlavých látek. Na všech těchto okolnostech, jakož i na velikosti pelet, teplotě a době výpalu závisí potom jakost vypálených sbalků.

2.4 Obecná technologie výroby umělého kameniva samovýpalem

Technologie výroby umělého kameniva ze spékaných popílků je založena na principu samovýpalu. Tímto procesem se rozumí vhodné využití spalitelných látek vsázky pro tepelný proces sintrace. Považovaným optimálním množstvím je 7–11 % hmotnostních. Jako případné korekce může být využito mletého uhlí. Ověřovány jsou i alternativy ve formě uhelných hlušin, různých typů kalů, popílků s nadlimitní ztrátou žihání apod. Zde je nejlepších výsledků dosaženo s hnědouhelnými hlušinami a popílků.

Optimální směs minerálních látek se mísí s vodou. Granulace popílků probíhá na granulacích válcích nebo talířích a ve formě pelet jsou uloženy na aglomerační rošt. Následně jsou granule zapáleny zemním plynem a s pomocí vlastního tepla a ventilátorů vypalovány při maximální teplotě cca 1200 °C. Po dostatečném prohoření a vychlazení je vsázka podrcena a tříděna na finální frakce.



Obrázek 19 Schéma výpalu na klasickém aglomeračním roštu

Pro technologii výroby kameniva jsou tak vhodné především popílků s nedopalem blízkým hodnotám 8 % hmotnostních s nízkou nasákavostí. Tím je zaručen optimální průběh samovýpalu. Vytvoření kvalitního zrna kameniva také klade požadavky na zrnitost, strukturu, chemické a mineralogické složení popílků. Vzhledem k požadavku na minimální jemnost popílků jsou pro technologii vhodné především úletové filtrové popílků.



a) Ukládání vsázky na rošt



b) Zapalování a prohořívání vsázky



c) Zapálená vsázka postupuje pod exhaustory



d) Vypadávání vypálené vsázky k drcení a třídění



e) Jeden segment aglomeračního roštu

Obrázek 20 Aglomerační rošt v závodě Pollytag (Polsko)

2.5 Použití agloporitu

Z agloporitu lze připravovat agloporitové betony nejrůznějších druhů, od čistě tepelně izolačních až po vyztužené betony vysloveně konstrukční. Zpravidla se připravují betony s pevností v tlaku 3,5 až 20 MPa a objemovou hmotností 1000 až 1650 kg/m³. Pro dosažení třídy betonu C 25/30 je potřebná objemová hmotnost 1050 až 1350 kg/m³, pro beton C50/60 1150 až 1450 kg/m³ a pro beton C 90/105 1200 až 1450 kg/m³.

Spotřeba cementu podle druhu agloporitového betonu se může pohybovat v mezích 150 až 400 kg/m³. Nasákavost agloporitového betonu bývá 17 až 21 % hmotnostních (22 až 26 % objemových), součinitel změknutí 0,7 až 0,95, modul pružnosti podle jednotlivých druhů betonů 6000 až 21000 MPa. Při záměně agloporitového písku přírodním pískem se zvětšuje modul pružnosti průměrně o 20%. Pevnost v tahu za ohybu bývá 19 až 31 MPa a pevnost v tahu za ohybu u betonů s pevností v tlaku 50 až 150 MPa činí obvykle 0,10 až 0,11 násobek pevnosti v tlaku.

Tyto betony se užívají pro výrobu nejrůznějších druhů stavebních dílců zvláště velkorozměrných. Agloporitový beton je možno dobře vyztužovat a je z něho možno vyrábět i prvky předpjaté. U mezerovitých agloporitových betonů je však nutno chránit výztuž proti korozi speciálními povlaky. Agloporitu je možno použít i pro monolitický beton a některých jeho druhů jako náhrady za hutné kamenivo v betonech běžných tříd. Pro tento případ je vhodná příprava betonu ze směsi agloporitu a obvyčejného písku. U agloporitu škvárového vzhledu, užívaného zvláště pro betony nižších tříd, je ještě důležité, že betony z něho vyrobené jsou proti betonům z jiných podobných surovin dokonale objemově stálé a díky žárovému zpracování agloporitu prakticky prosté všech škodlivin.

V zahraničí se agloporit používá do betonů izolačních, konstrukčně izolačních a hlavně do betonů konstrukčních. Jeho uplatnění do stavebních konstrukcí bývá obvykle spojováno s celkovými nižšími náklady na výstavbu. I když náklady na výrobu lehkého konstrukčního betonu jsou vyšší než náklady na stejné množství normálního hutného betonu, mohou být v některých případech celkové náklady na výstavbu nižší, protože vlastní hmotnost konstrukce se sníží.

Použití agloporitu v ČR bylo zaměřeno převážně na lehké konstrukční betony. Tyto betony odpovídají svou plnou strukturou struktuře betonu s přírodním kamenivem. Zpravidla obsahují přírodní písek jako jemný podíl směsi kameniva, hrubší a hrubé podíly směsi kameniva pak tvoří zrna agloporitu. Částečné použití jemného agloporitu 0–4 mm (asi 10 % objemu kameniva) přispívá ke zvýšení pevnosti a ke snížení objemové hmotnosti betonu. Agloporitové kamenivo je totiž reaktivní na svém povrchu s hydratačními produkty cementu. Lehké konstrukční betony, ve kterých nebylo použito přírodního písku, ale výhradně agloporitu 0–4 mm s převážným obsahem zrn do 1 mm, mají nižší pevnosti a vykazují vyšší hodnoty smršťování a dotvarování než lehké konstrukční betony s přírodním pískem.

Při výrobě lehkých konstrukčních betonů vyšších tříd (C 25/30 – C –/40) je třeba použít pouze vysoce kvalitní agloporit s vysokou pevností zrn, kterou zpravidla určíme stlačením ve válci.

Tabulka 1 Příklad složení lehkého konstrukčního betonu z agloporitu s přidavkem říčního písku:

| | | |
|-------------------------------|---------------------|--------|
| Složení na 1 m ³ : | Písek frakce 0–8 mm | 201 kg |
| | Cement | 347 kg |
| | Voda | 282 kg |
| | Agloporit 1,5–4 mm | 202 kg |
| | Agloporit 4–16 mm | 826 kg |

Krychelná pevnost v tlaku tohoto betonu po 28 dnech je 25,8 MPa při objemové hmotnosti 1740 kg/m³.

2.6 Technologické zkoušky

Hlavním zařízením laboratorní linky je vertikální pec (Obrázek 21) sestávající z ocelových prstenců o průměru 40 cm a výšce 20 cm. Počet použitých prstenců umožňuje vypalovat různé výšky vsázky až do 120 cm. Spodní nosná část pece je zabezpečena proti propadu granulované vsázky kovovým roštem a opatřena vývodem pro odtah kouřových plynů, vlhkosti a prachu. Vlastní vsázka se zapaluje pomocným hořákem na zemní plyn, zapalovací směs je tvořena zemním plynem a tlakovým vzduchem z kompresoru. Laboratorní výpal v běžných podmínkách probíhá tak, že do sestavy laboratorní pece jsou umístěny dva prstence, které vymezují výšku syrové vsázky v peci na 40 cm. Po zaplnění prstenců granulovanou surovinovou vsázkou je na horní část soustavy laboratorní pece instalován kruhový plynový zapalovací hořák.



Obrázek 21 Technologická pec pro samovýpal kameniva

Po dokonalém zapálení povrchu vsázky je plynový hořák odstaven a ze sestavy pece odstraněn. V závěrečné části výpalu probíhá chlazení vypálené vsázky. Po ukončení výpalu jsou postupně sejmuty všechny použité luby laboratorní pece a následně je možno výsledný spečenec agloporitových zrn z prostoru pece vyjmout a po prvotním rozdužení zhodnotit výpal.

Příspěvek autora k dané problematice

SYNTÉZA TOBERMORITU

3 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU POPÍLKEM A MIKROSILIKOU

Příspěvek je zaměřen na výzkum vzniku tobermoritu při použití přírodních a druhotných surovin. Výstupem by mělo být optimální surovinové složení a autoklávovací režim s ohledem na jeho mineralogické složení. Příspěvek dále pojednává o výběru surovin, vhodných pro návrh pórobetonu. Při výběru je kladen důraz na používání ekonomicky výhodnějších křemičitých surovin, zejména pak popílků ze spalování uhlí.

Jako základní surovina pro zvýšení oxidu vápenatého ve směsi bylo zvoleno pálené vápno. Jako hlavní zástupci křemičitých látek s vysokým obsahem SiO₂ byly pro experimentální část vybrány křemičitý písek jako krystalický typ a mikrosilika jako typ amorfní. Jako zástupce druhotných surovin byl vybrán vysokoteplotní popílek ze spalování uhlí.

Na vstupních surovinách byla stanovena jejich měrná hmotnost a měrný povrch (viz Tabulka 2). Měrný povrch ovlivňuje rozpustnost surovin a tím sycení roztoku ionty vápníku a křemíku. Měrný povrch surovin byl stanoven permeabilní metodou dle Blaina. V případě mikrosiliky byla na stanovení měrného povrchu použita metoda laserové granulometrie, kdy se povrch počítá jako součet povrchů sférických částic.

Tabulka 2 Základní rozbor vstupních surovin

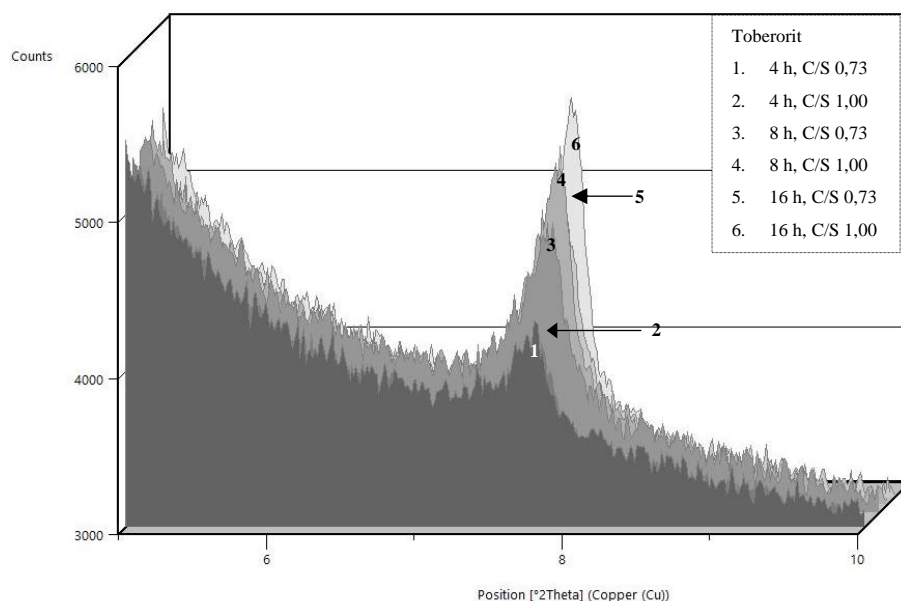
| Surovina | SiO ₂ [% hm.] | Al ₂ O ₃ [% hm.] | Fe ₂ O ₃ [% hm.] | Celkové CaO [% hm.] | Měrná hmotnost [g/cm ³] | Měrný povrch [cm ² /g] |
|------------------------|-----------------------------|---|---|------------------------|--|--------------------------------------|
| Vysokoteplotní popílek | 1,18 | 0,56 | 0,48 | 86,10 | 1,97 | 2 800 |
| Křemičitý písek | 58,80 | 19,70 | 8,15 | 3,44 | 2,72 | 3 500 |
| Mikrosilika | 86,10 | 5,47 | 1,58 | 0,17 | 2,32 | 15 200 |
| Pálené vápno | 93,20 | 0,23 | 0,90 | 0,40 | 3,20 | 4 800 |

Experimentální část byla zaměřena na pozorování vlivů, které ovlivňují vznik tobermoritu. Vznik tobermoritických fází v systému C–A–S–H je závislý na molárním poměru CaO/SiO₂. Pro zhodnocení jeho vlivu byl zvolen molární poměr C/S = 0,73 a 1,00 s vyšším obsahem oxidu vápenatého. Na základě vypočteného množství oxidů pro dané molární poměry byly zhotoveny receptury pro přípravu tobermoritu ze zvolených křemičitých surovin a přísad. Jako křemičitá surovina byl zvolen vysokoteplotní popílek, křemičitý písek a mikrosilika. Vytvořené vzorky byly autoklávovány v autoklávovacích kapslích (viz Obrázek 7) při teplotě 190 °C po dobu 4, 8 a 16 hodin. Následně byly provedeny XRD analýzy, zaměřené na přítomnost tobermoritu.

3.1 Výsledky a diskuze

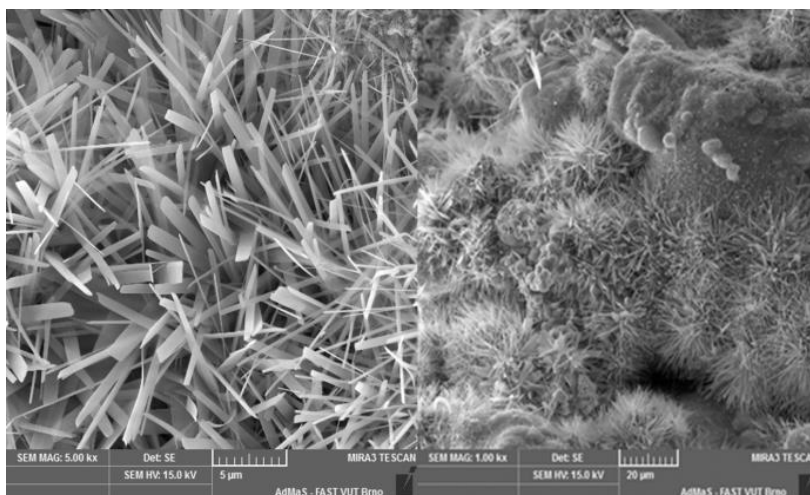
Na Obrázek 22, Obrázek 23, Obrázek 24, Obrázek 25 jsou uvedeny rentgenogramy analýzy jednotlivých vzorků s přibližnou oblastí výskytu dominantního píku tobermoritu. V každém

obrázku jsou uvedeny výsledky analýzy vzorků na bázi jedné křemičité složky v takovém pořadí, že nejbližší jsou 2 vzorky, autoklávované 4 hodiny, dále pak 8 a 16 hodin. V dané dvojici je vždy nejprve vzorek s molárním poměrem C/S 0,73 a následně 1,00.



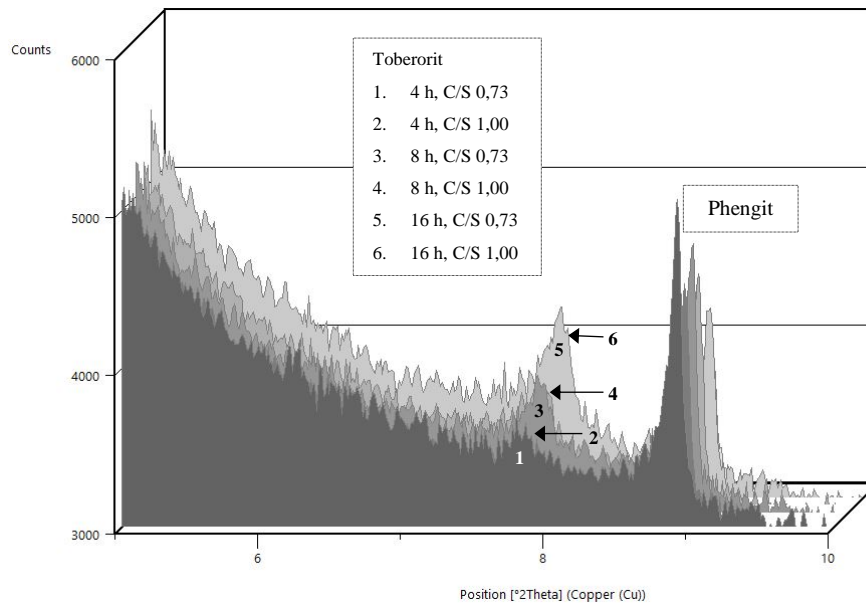
Obrázek 22 Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi vysokoteplotního popílku autoklávovaného při teplotě 190 °C

Na základě vyhodnocení rentgenogramů lze obecně konstatovat, že množství tobermoritu úměrně narůstalo s postupem hydrotermální syntézy a byl identifikován již po 4 hodinách autoklávování při molárním poměru C/S = 0,73. Výraznější nárůst lze zaznamenat po 8 hodinách autoklávování při molárním poměru C/S = 1,00.



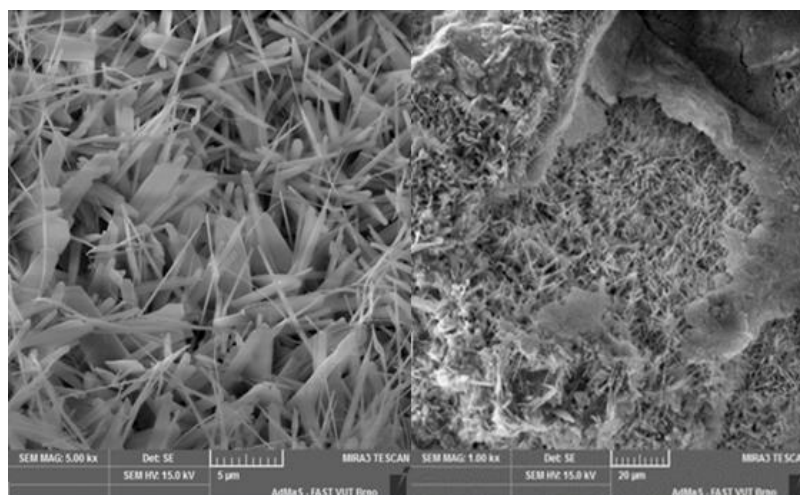
Obrázek 23 SEM snímek vzorku na bázi vysokoteplotního popílku autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C.

Pozorování mikrostruktury pomocí elektronového mikroskopu také poukazuje na vysoký obsah tobermoritických fází. Povrch vzorku je hustě pokryt malými špičatými krystaly tobermoritu. Jejich délkový rozměr převyšuje šířku, příčinou je obsah hliníku, který urychluje krystalizaci tobermoritu.



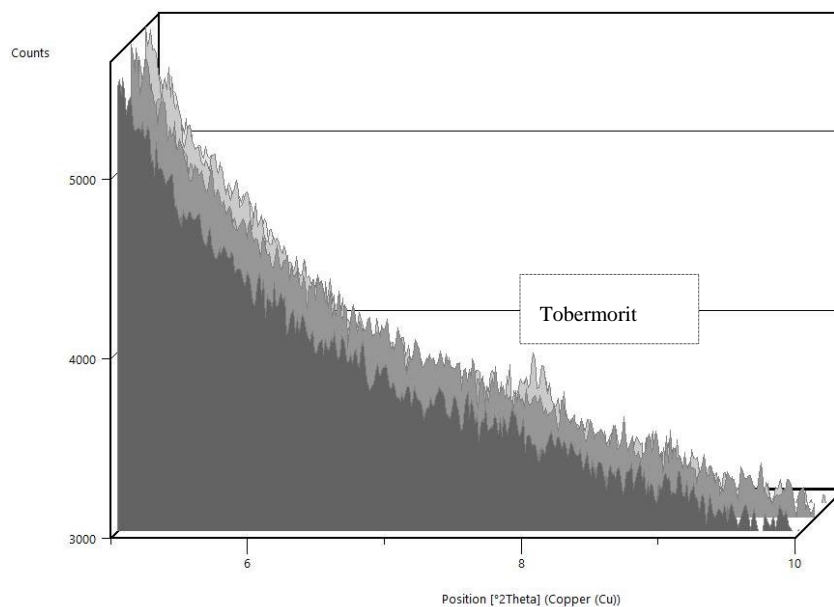
Obrázek 24 Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi křemičitého písku autoklávovaného při teplotě 190 °C

Z vyhotovených rentgenogramů lze říci, že ve vzorcích na bázi křemičitého písku vznikl tobermorit poměrně neochotně a jeho vyšší výskyt byl detekován spíše po 8 a 16 hodinách autoklávování vzorků s molárním poměrem C/S = 0,73. Vzorky s molárním poměrem C/S = 1,00 dosahovaly poměrně stejných intenzit. Nízký podíl tobermoritu ve vzorku způsobila nízká rozpustnost křemene do roztoku, tím byla omezena jeho schopnost reakce s křemenem za vzniku CSH fází. Vzorky také obsahovali phengite, jedná se o minerál obsažen v použitém křemičitém písku.



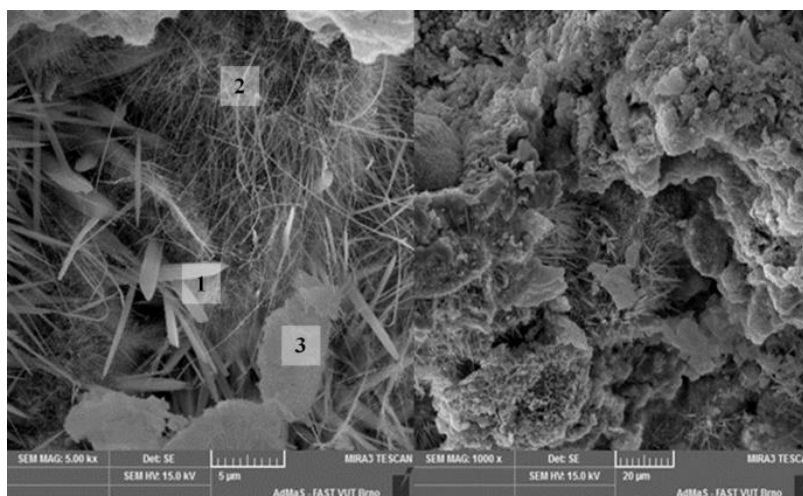
Obrázek 25 SEM snímek vzorku na bázi křemičitého písku autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C.

Na snímku mikrostruktury je pozorovatelný vliv krystalického charakteru vstupní křemičité suroviny. Krystaly tobermoritu mají více destičkový tvar, který je charakteristický při použití křemičitého písku, který má nižší rozpustnost jako vysokoteplotní popílek.



Obrázek 26 Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi mikrosiliky autoklávovaného při teplotě 190 °C

Na základě výsledků rentgenogramů lze konstatovat, že vysoký obsah amorfni fáze v mikrosilice způsobuje důsledkem vysoké rozpustnosti použitého křemičitanu vysoký podíl SiO_2 v CSH fázích, a tak velmi obtížnou krystalizaci na tobermorit. Tobermorit vznikl pouze ve stopovém množství až po 16 hodinách autoklávování při molárním poměru C/S = 1,00.



Obrázek 27 SEM snímek vzorku na bázi mikrosiliky autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C. (1 – tobermorit, 2 – CSH (I), 3 – CSH gel)

Mikrostruktura vzorků zhotovených z mikrosiliky jako křemičité látky také poukazuje na nízký obsah tobermoritu. Povrch vzorku obsahuje malé množství shluků těchto fází. Ojedinelé krystaly tobermoritu mají nedokonalý tvar, jsou špičaté a málo vykrystalizované. Také je patrný obsah CSH (I), který vykazuje vláččitý tvar a také je detekován CSH gel.

3.2 Závěr

Vysokoteplotní popílek – Při použití vysokoteplotního popílku vznikl tobermorit v nejvyšším množství. Charakter oxidu křemičitého a obsah oxidu hlinitého v popílku urychloval jeho krystalizaci. Při vyšším molárním poměru C/S tobermorit vznikl ve větší míře, důsledkem je vyšší nasycení prostředí ionty Ca^{2+} . Ty byly schopné reakce s ionty Si^{4+} za vzniku CSH fází. Nižší poměr způsobil přesycení křemičitými ionty, za vzniku vysoko-křemičitých CSH fází, které obtížně krystalizují na tobermorit.

Křemičitý písek – Mineralogie vzorku zhotoveného z křemičitého písku poukazuje na nízkou rozpustnost křemene. Důsledkem byla absence Si^{4+} iontů potřebných na vznik CSH fází, zejména tobermoritu.

Mikrosilika – Vzorky s obsahem mikrosiliky, jako křemičité látky, se vyznačovali vysokým obsahem amorfni fáze. Příčinou je vysoká rozpustnost amorfniho křemičitanu. Ten vytvářel s portlanditem vysoko-křemičité CSH fáze, které dále na tobermorit téměř nekrystalizovaly. Stopové množství tobermoritu bylo zaznamenáno při době syntézy 16 hod. Důsledkem toho obsahuje vzorek vysoké množství amorfni fáze skládající se hlavně z amorfniho SiO_2 a CSH gelu. Obecně tak lze konstatovat, že při řešení problematiky syntézy tobermoritu je jedním z nejdůležitějších parametrů rozpustnost křemičité složky. Ta určuje podíl Si iontů v CSH fázích, a tak i podíl tobermoritu ve finálním produktu.

4 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU VYSOKOTEPLTNÍM POPÍLKEM V KOMBINACI S POPÍLKEM FLUIDNÍM

Práce se zabývá vlivem použití fluidního popílku na tvorbu tobermoritu, vlastnosti a strukturu autoklávovaného silikátového kompozitu. Výzkum je primárně zaměřen na oblast autoklávovaného pórobetonu, pro maximální popis vlivu jednotlivých surovin jsou však testovány vzorky bez příměsi hliníkového prášku, a tak bez pórovité struktury. Její charakter by mohl ovlivnit především fyzikálně-mechanické vlastnosti výsledných kompozitů. Jako vstupní suroviny byly použity křemičitý písek a vysokoteplotní popílek, které byly doplněny fluidním popílkem jako příměsí. Hlavní křemičité složky byly smíchány za účelem dosažení optimálního molárního poměru CaO/SiO_2 v hodnotě 0,73. Hydrotermální reakce byla realizována v autoklávovacích kapslích (viz Obrázek 7) v prostředí s nasycenou vodní párou o teplotě 190 °C po dobu 16 hodin. Vývoj hlavních mineralogických fází byl pozorován metodou rentgenové difrakční analýzy, množství hlavních minerálních fází bylo určeno na několika vzorcích pomocí Rietveldovy metody. Pro studium mikrostruktury byl použit skenovací elektronový mikroskop (SEM).

V rámci tohoto výzkumu jsou hodnoceny nejen fyzikálně-mechanické parametry autoklávovaného silikátového kompozitu, ale především charakter vzniklého tobermoritu při použití různého množství příměsi fluidního popílku. V této studii byly použity následující vstupní suroviny: křemičitý písek QZ (měrná hmotnost $\rho = 2720 \text{ kg/m}^3$ a měrný povrch $S = 3500 \text{ cm}^2/\text{g}$) a vysokoteplotní popílek (FA) třídy F ($\rho = 1970 \text{ kg/m}^3$, $S = 2800 \text{ cm}^2/\text{g}$) jako zdroj křemíku, vápno ($\rho = 3200 \text{ kg/m}^3$, $S = 4800 \text{ cm}^2/\text{g}$) jako zdroj vápníku, a fluidní popílek (FBCA) třídy C ($\rho = 2820 \text{ kg/m}^3$, $S = 3430 \text{ cm}^2/\text{g}$) jako příměs. Měrná hmotnost byla měřena pyknometricky pomocí heliového pyknometru Accupyc, měrný povrch byl stanoven Blainovou metodou pomocí PC Blain Star. Chemické složení původních materiálů je prezentováno v následující Tabulka 3.

Tabulka 3 Chemické složení vstupních surovin

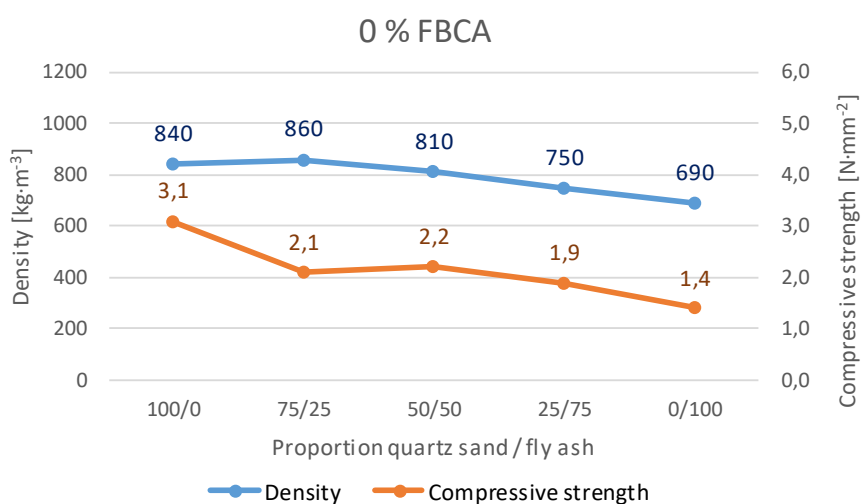
| Surovina | Volné CaO [% hm.] | CaO [% hm.] | SiO ₂ [% hm.] | Al ₂ O ₃ [% hm.] | Fe ₂ O ₃ [% hm.] | SO ₃ [% hm.] | Ztráta žiháním [% hm.] |
|-----------------------------|-------------------|-------------|--------------------------|--|--|-------------------------|------------------------|
| Křemičitý písek (QS) | 0,05 | 0,17 | 86,10 | 5,47 | 1,58 | 0,17 | 1,12 |
| Vysokoteplotní popílek (FA) | 0,05 | 3,44 | 58,80 | 19,70 | 8,15 | 0,18 | 1,43 |
| Vápno | 85,30 | 86,10 | 1,18 | 0,56 | 0,48 | 0,38 | 2,70 |
| Fluidní popílek (FBCA) | 3,31 | 20,00 | 33,40 | 22,20 | 6,71 | 5,68 | 2,04 |

Křemičité zdroje: křemičitý písek a vysokoteplotní popílek byly postupně smíchány v hmotnostním poměru QS/FA = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Molární poměr mísení

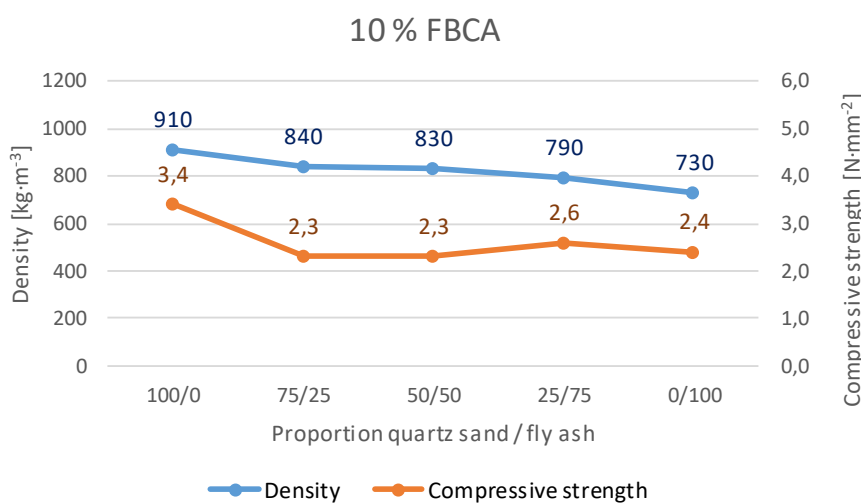
CaO a SiO₂ ve směsi (C/S) byl stále konstantní na hodnotě 0.73. Příměs fluidního popílku ve vzorcích byla 0, 10, 30 a 50 % z obsahu zdroje křemíku, tedy ze součtu procentuálního obsahu křemičitého písku a vysokoteplotního popílku. Výsledky XRD analýzy byly vždy pro 0%, 10%, 30% a 50% příměs fluidního popílku hodnoceny souhrnně ve společném rentgenogramu. Pro snazší zhodnocení výšky dominantních difrakčních linií byly jednotlivé křivky vzájemně posunuty o 2° doprava. Kvantita hlavních minerálních fází byla určena Rietveldovou metodou, kdy byly vzorky byly smíchány s vnitřním standardem CaF₂.

4.1 Výsledky a diskuze

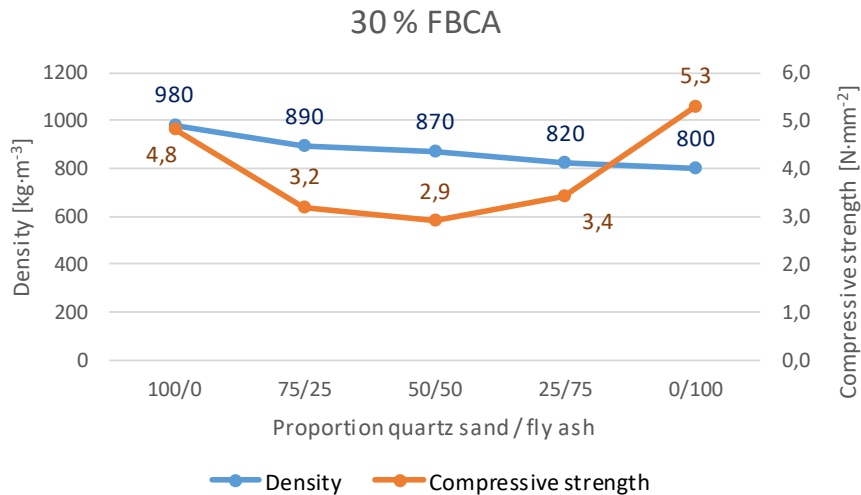
Pro základní ověření mechanických vlastností vyrobených vzorků kompozitu, byla stanovena objemová hmotnost zkušebních vzorků a následně pevnost v prostém tlaku. Výsledky jsou uvedeny v následujících grafických přehledech.



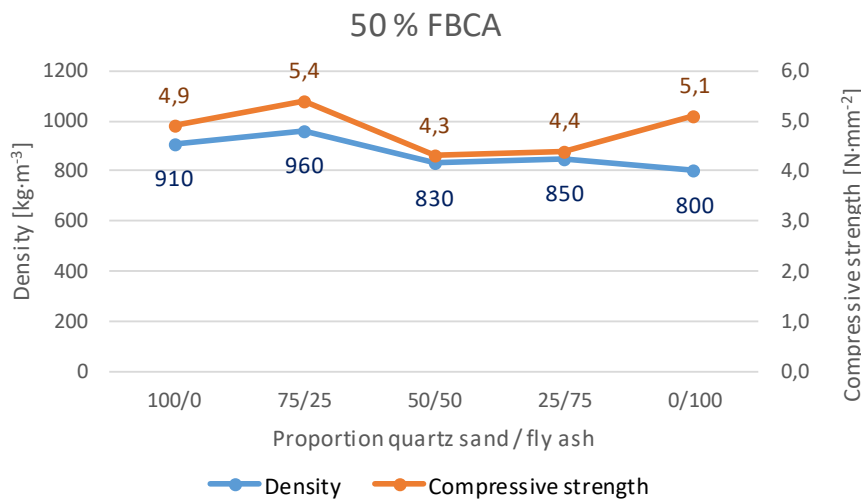
Obrázek 28 Fyzikálně-mechanické parametry vzorků bez příměsi fluidního popílku



Obrázek 29 Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 10 % fluidního popílku



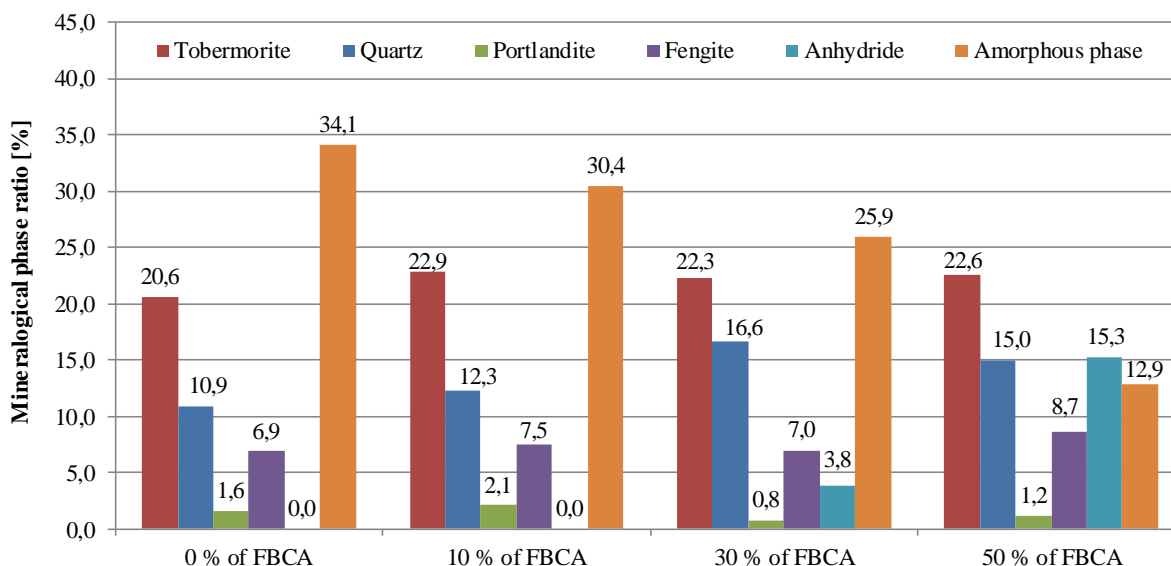
Obrázek 30 Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 30 % fluidního popílku



Obrázek 31 Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 50 % fluidního popílku

Z uvedených výsledků je zřejmé, že se zvyšujícím se podílem fluidního popílku ve směsi se významně zvyšovala pevnost v prostém tlaku. Pokud budeme hodnotit změnu pevnosti v tlaku vzorků s příměsí fluidního popílku oproti vzorkům bez příměsi, lze říci, že v případě příměsi fluidního popílku 10 % se jednalo především o zvýšení přibližně o 4–70 %. V případě příměsi fluidního popílku 30 % se jednalo o 32% nárůst u směsi s rovným podílem písku a popílku a zvýšení pevnosti v tlaku o 50–280 % u ostatních vzorků. V případě 50% příměsi fluidního popílku došlo ke snížení pevnosti v tlaku o 19 % u vzorku na bázi křemičitého písku, ostatní vzorky však zaznamenaly zvýšení pevnosti v tlaku o 60–260 %. Nejvyšších hodnot bylo u všech typů příměsí fluidního popílku zaznamenáno u vzorků na bázi vysokoteplotního popílku. V případě objemové hmotnosti docházelo se zvyšujícím se podílem fluidního popílku k mírnému zvyšování hodnot, maximálně však o 15 %.

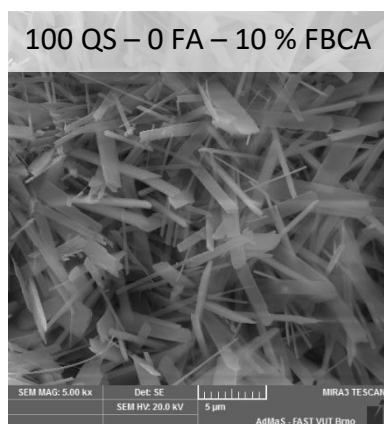
Pomocí rentgenové difrakce bylo stanoveno mineralogické složení hydrotermálně ošetřených vzorků, získaných ze směsi CaO, popílku, mletého křemičitého písku a vody. Kvantita hlavních minerálních fází byla určena Rietveldovou metodou. Výsledky referenčního vzorku pro posouzení vlivu příměsi fluidního popílku jsou v tomto případě první sada s označením 0 % fluidního popílku.



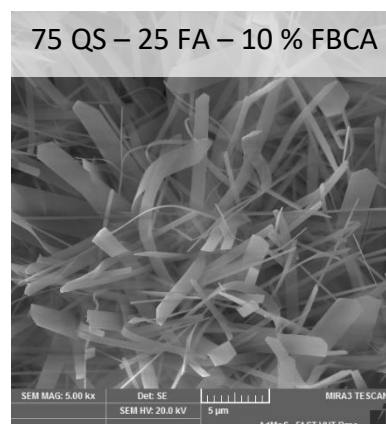
Obrázek 32 Kvantita minerálních fází ve vzorcích směsi křemičitého písku a vápna

Výsledky kvantitativní analýzy prokázaly pozitivní vliv příměsi fluidního popílku na tvorbu tobermoritových krystalů. Množství tobermoritu bylo zvýšeno se zvýšením iontů SO_4^{2-} . Jak je popsáno v úvodu, anhydrit se během hydrotermálních reakcí rozkládá na Ca^{2+} a SO_4^{2-} , vytváří SO_3 -substituovaný CSH (I) a urychluje krystalizaci gelu na tobermorit [68]. Zvyšující se podíl tobermoritu, ve vazbě na zvyšující se podíl fluidního popílku ve směsi, tak přímo odpovídá také zvyšující se pevnosti zkušebních vzorků v tlaku.

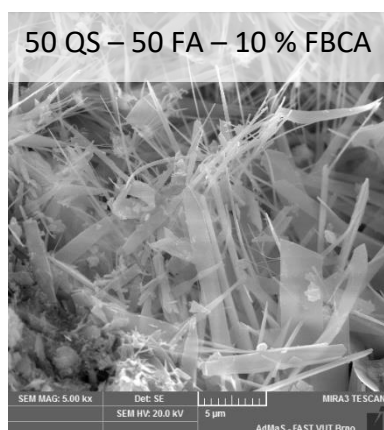
Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukazují při vyšším množství popílku změny ve tvaru či mikrostruktuře tobermoritových krystalů. Vzorky vytvořené při použití mletého křemičitého písku měly větší krystal s větším povrchem a lištovitým tvarem. Naproti tomu vzorky s použitím popílku měly jehlicovitý tvar kvůli substituci Al^{3+} iontů v tobermoritové struktuře a krystalizaci podél osy "c".



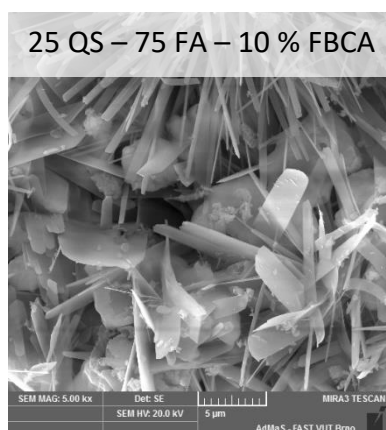
a)



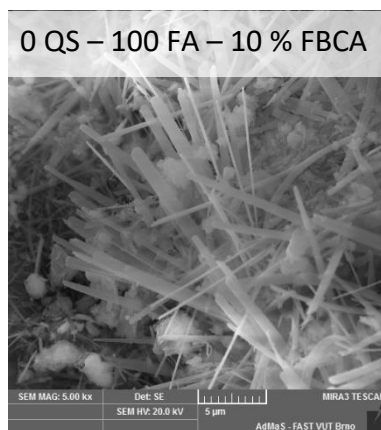
b)



c)



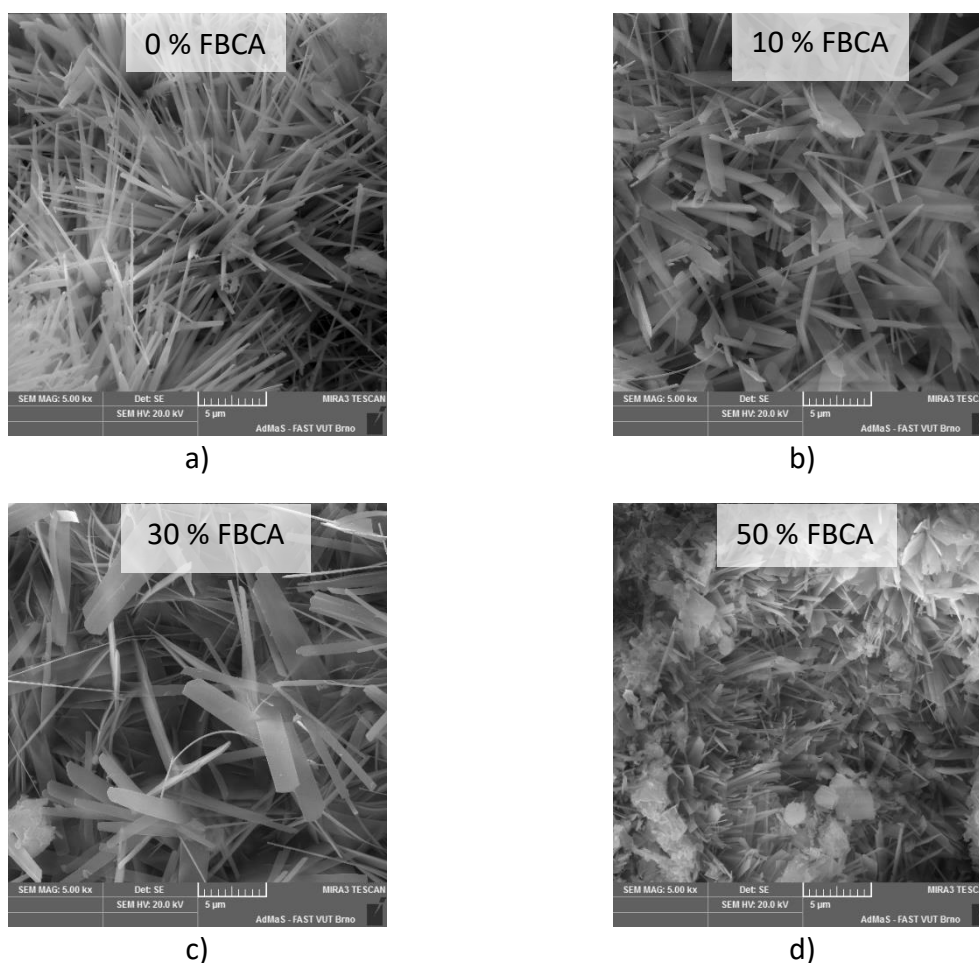
d)



e)

Obrázek 33 SEM snímky vzorků směsi mletého křemičitého písku a popílku s příměsí 10 % fluidního popílku a) 100:0, b) 75:25, c) 50:50, d) 25:75, e) 0:100

Na následujících obrázcích je pak uvedeno porovnání struktury vzorků na bázi směsi křemičitého písku a vápna s rostoucí příměsí fluidního popílku.



Obrázek 34 SEM snímek vzorku směsi křemičitého písku a vápna s příměsí 30 % fluidního popílku
a) 0 % FBCA, b) 10 % FBCA, c) 30 % FBCA, d) 50 % FBCA

Výsledky analýzy skenovacím elektronovým mikroskopem zaznamenaly pozitivní vliv příměsí fluidního popílku na růst tobermoritové krystalické struktury. Kvantita a kvalita tobermoritových krystalů na povrchu vzorků byla zvýšena s vyšší kvantitou iontů SO_4^{2-} v systému. Kvalitně vytvořené krystaly tobermoritu byly pozorovány u příměsí 10 % hm. (b) a 30 % hm. (c) fluidního popílku. Na (d) se již jedná o strukturu tobermoritu zvanou „house of cards“. Dle dosažených výsledků může tato struktura zvyšovat pevnost autoklávovaného kompozitu.

Na základě výsledků XRD a SEM analýzy je pro tvorbu tobermoritu nejvhodnější použít příměs fluidního popílku v rozmezí 10 až 30 % hm. směsi celkové křemičité složky ve směsi.

4.2 Závěr

Experimentálním výzkumem bylo zjištěno, že **fluidní popílek významně zvyšuje pevnost v prostém tlaku**. Především u vzorků na bázi vysokoteplotního popílku (bez podílu křemičitého písku) došlo u příměsí fluidního popílku 30 a 50 % až ke 2,5násobnému zvýšení pevností. Objemová hmotnost u těchto vzorků byla maximálně o 15 % vyšší.

Fluidní popílek má také pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu. Síranové ionty, obsažené ve fluidním popílku ve formě anhydritu, stimulují tvorbu CSH fází a její krystalizaci na tobermorit. Zvýšení podílu tobermoritu ve směsi však není tak významné jako v případě pevností v tlaku. Z výsledků XRD a SEM analýzy vyplývá, že nejhodnější variantou, pozitivně ovlivňující tvorbu tobermoritu a jeho krystalizaci, je příměs fluidního popílku v rozmezí 10 až 30 % hm. směsi křemičité složky. Navíc, síranové ionty pomáhají krystalizaci na ose "a" a "b", do formy destičkových tobermoritových krystalů.

Fluidní popílek zvyšuje krystalizaci hlavních minerálních fází (především tobermoritu) a má vliv na mechanické vlastnosti finálních produktů. Vzhledem k tomu, že obsahuje také volné vápno, jako nezreagovaný zbytek odsíření, umožňuje ve směsi také částečnou nahradit pojivovou složku směsi.

Na základě kvalitativního hodnocení fázového složení testovaných vzorků lze konstatovat, že **mísení krystalických a amorfních zdrojů křemíku má pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu.** Správným poměrem vstupních zdrojů lze podpořit jeho tvorbu (tobermoritu). Výsledky prokázaly, že **ideální poměr je mezi dávkou 25–50 % mletého křemičitého písku a 75–50 % vysokoteplotního popílku.** Při těchto hodnotách dosahovaly difrakční linie tobermoritu nejvyšších intenzit.

Vysokoteplotní popílek, vzhledem ke své vyšší rozpustnosti vstupuje do reakce dříve než mletý křemičitý písek. Na začátku je tobermorit formován Si^{4+} ionty z popílku. V čase, kdy dochází ke snižování množství a rozpustnosti popílku, se zvyšuje rozpustnost mletého křemičitého písku a vytváří roztok s ionty Si^{4+} . Z toho vyplývá, že správným návrhem směsi může být dosaženo vyššího množství tobermoritu ve finálním produktu.

Rovněž tak i přítomnost Al_2O_3 v systému $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ prospívá pro krystalizaci tobermoritu za tvorby katoitu. Díky jeho přítomnosti se mění tvar jeho krystalů prostřednictvím krystalizace na ose "c". Tobermoritové krystaly pak mají spíše jehlicovitý tvar. Předložená zjištění o tvorbě tobermoritu při určitých podmínkách a vstupních zdrojích může mít zcela praktický dopad na kvalitu pórobetonů při jejich výrobě.

5 VLIV DRUHU KŘEMIČITÉ SLOŽKY NA VÝVOJ TOBERMORITU – KŘEMIČITÝ PÍSEK, POPELOVINY, SKELNÝ RECYKLÁT, ZEOLIT

Cílem tohoto výzkumu bylo studium tvorby tobermoritu. Tobermorit byl zkoumán v závislosti na použité křemičité surovině a na podmínkách autoklávování. Dále bylo cílem ověřit vliv molárního poměru oxidu vápenatého ku oxidu křemičitém (C/S) na tvorbu tobermoritu a dalších kalciumhydrosilikátových fází.

V první fázi experimentu byla vytvořena databáze vybraných křemičitých surovin. Na surovinách byly stanoveny základní charakteristické vlastnosti, jako je chemické složení, měrná hmotnost, zrnitost a nasákavost. Další fáze byla zaměřena na návrh receptur a výrobu zkušebních těles. V poslední řadě pak byla studována mikrostruktura silikátových kompozitů. Pro tvorbu databáze vybraných křemičitých surovin byl hlavním kritériem obsah SiO_2 . Tento oxid byl obsažen ve formě krystalické, nebo amorfni. Zvolené materiály pro provedení experimentů byly **křemičitý písek**, **vysokoteplotní popílek (FA)**, **fluidní popílek (FBC)**, **mleté obalové sklo**, **škvára (HPS)** a **zeolit**. Na křemičitých surovinách byly stanoveny základní vlastnosti.

Hlavní zkouškou bylo stanovení chemického složení na základě, kterého mohly být dále navrženy receptury. Výsledky chemického složení jsou uvedeny v Tabulka 4. Dále byla stanovena objemová a měrná hmotnost, distribuce částic a nasákavost. Chemické složení bylo stanoveno také u používaného měkce páleného vápna, které do reakce vnáší potřebné CaO . Na nehašeném vápně byla stanovena také jeho reaktivita.

Tabulka 4 Souhrn základních charakteristik vstupních surovin

| Surovina | Oxidy obsažené v surovině [% hm.] | | | Vlastnosti | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------|--|---|--------------------|
| | SiO_2 | CaO | Al_2O_3 | Objemová hmotnost [kg/m^3] | Měrný povrch [m^2/kg] | Nasákavost [% hm.] |
| Křemičitý písek (Quartz sand) | 92,91 | 0,23 | 2,53 | 2700 | 308 | 30,8 |
| Fluidní popílek (FBC) | 38,05 | 17,67 | 24,67 | 2740 | 390 | 192,9 |
| Vysokoteplotní popílek (FA) | 50,00 | 3,42 | 23,40 | 2100 | 337 | 52,0 |
| Škvára (HPS) | 51,00 | 4,37 | 22,44 | 2610 | 298 | 35,3 |
| Mleté obalové sklo (Glass) | 71,00 | 10,40 | 1,72 | 2560 | 293 | 37,3 |
| Zeolit (Zeolite) | 69,00 | 1,19 | 13,70 | 2420 | 480 | 95,5 |

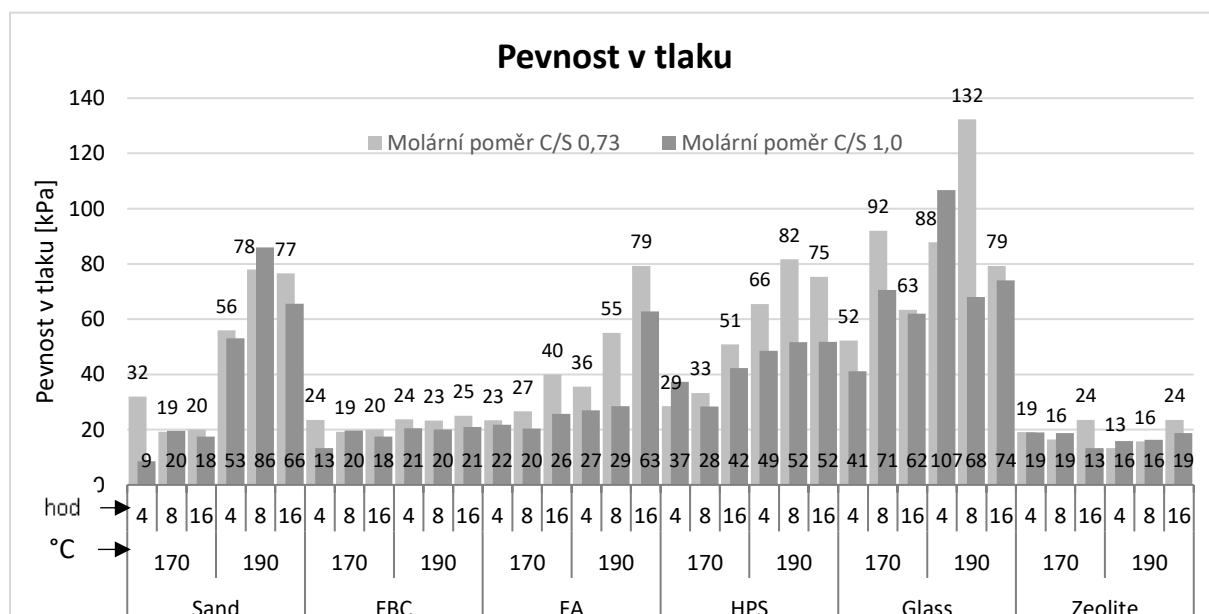
Dalším krokem tohoto výzkumu byl návrh receptur na základě chemického složení, respektive obsahu CaO a SiO₂. Cílem bylo navrhnout poměr surovin tak, aby bylo dosaženo molárního poměru C/S 0,73 a 1,0. Tyto molární poměry byly stanoveny jako hraniční pro tvorbu tobermoritu. Množství vody bylo zvoleno takové, aby bylo dosaženo konzistence tekuté kaše. Připravená směs byla odlévána do forem. Formy byly předem ošetřeny odbedňovacím přípravkem. Z každé křemičité suroviny byly vyrobeny vzorky s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0. Rozměry vzorků byly 20 × 20 × 100 mm.

Vzorky byly po vyvržení autoklávovány v autoklávovacích kapslích (viz Obrázek 7) při teplotě 170 °C a 190 °C po dobu výdrže 4, 8 a 16 hodin. Celkem tedy bylo vytvořeno 12 různých podmínek tvorby tobermoritu pro každou křemičitou surovinu. Teploty 170 °C a 190 °C byly zvoleny jako hraniční pro rozpustnost SiO₂ a tvorbu tobermoritu. Délky hydrotermální výdrže byly také stanoveny jako hraniční.

Byl sledován vliv zvýšení molárního poměru C/S z 0,73 na 1,0 na tvorbu tobermoritu. Současně byl sledován vliv použité křemičité suroviny na mikrostrukturu vápeno-silikátových kompozitů. Rozdíly tvorby tobermoritu byly zaznamenány v podobě odlišných intenzit hlavních píků na 7,857° v XRD diagramu. Tyto údaje byly podpořeny o snímky ze SEM analýzy a o hodnoty ze zkoušky pevnosti v tlaku vzorků.

5.1 Pevnost v tlaku

Co se týče zkoušení pevností v tlaku vzorků, jedná se pouze o orientační doprovodné údaje, které mají pomoci objasnit, do jaké míry je pevnost v tlaku vzorků závislá na míře krystalizace tobermoritu.

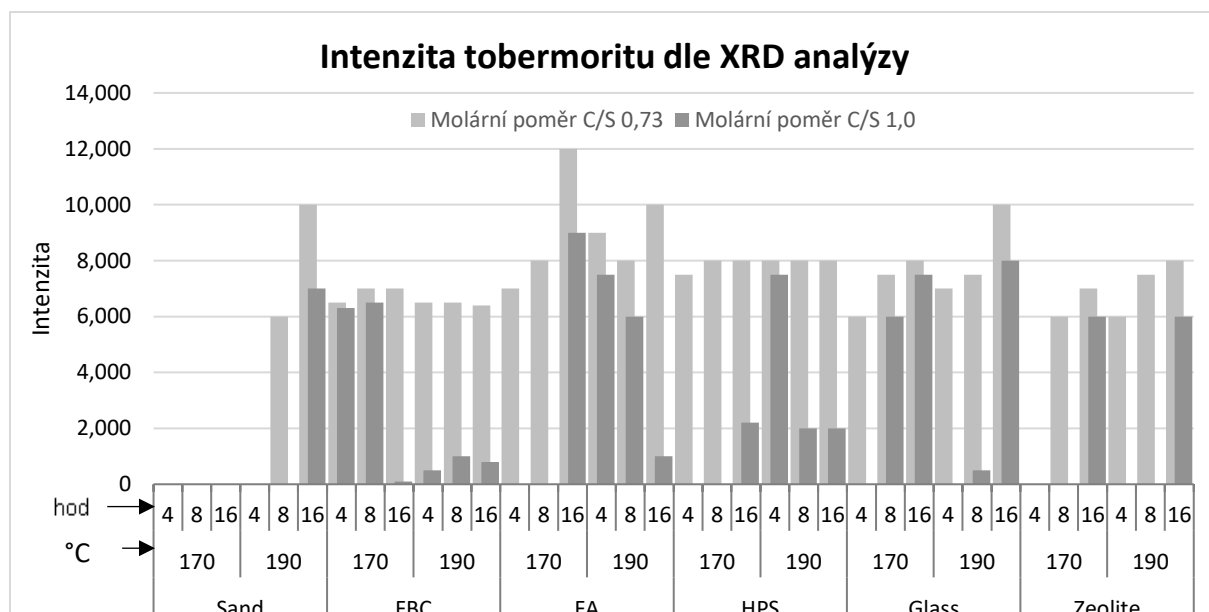


Obrázek 35 Srovnání pevností v tlaku vzorků vyrobených s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0 při teplotách autoklávování 170 °C a 190 °C, při hydrotermální výdrži 4,8 a 16 hodin.

Vliv na pevnosti v tlaku vzorků (Obrázek 35) měla hlavně použitá druhotná surovina. Fluidní popílek při 100% náhradě písku snížil pevnost v tlaku vzorků v porovnání pevností v tlaku vzorků s pískem o více než 50 %. Toto snížení bylo významné při molárním poměru C/S 0,73 i 1,0 při teplotě autoklávování 190 °C. Nejvyšší pevnost v tlaku pak dosahovaly vzorky vyrobeny se 100% náhradou písku mletým obalovým sklem. Pevnost v tlaku u této druhotné suroviny narůstala s délkou hydrotermální výdrže a teplotou.

5.2 Mikrostruktura

Mechanické vlastnosti autoklávovaného pórobetonu se odvíjí od charakteru mikrostruktury. Je důležité charakterizovat morfologii tobermoritu, popřípadě dalších CSH fází.



Obrázek 36 Srovnání intenzit píků tobermoritu vzorků vyrobených s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0 při teplotách autoklávování 170 °C a 190 °C, při hydrotermální výdrži 4,8 a 16 hodin

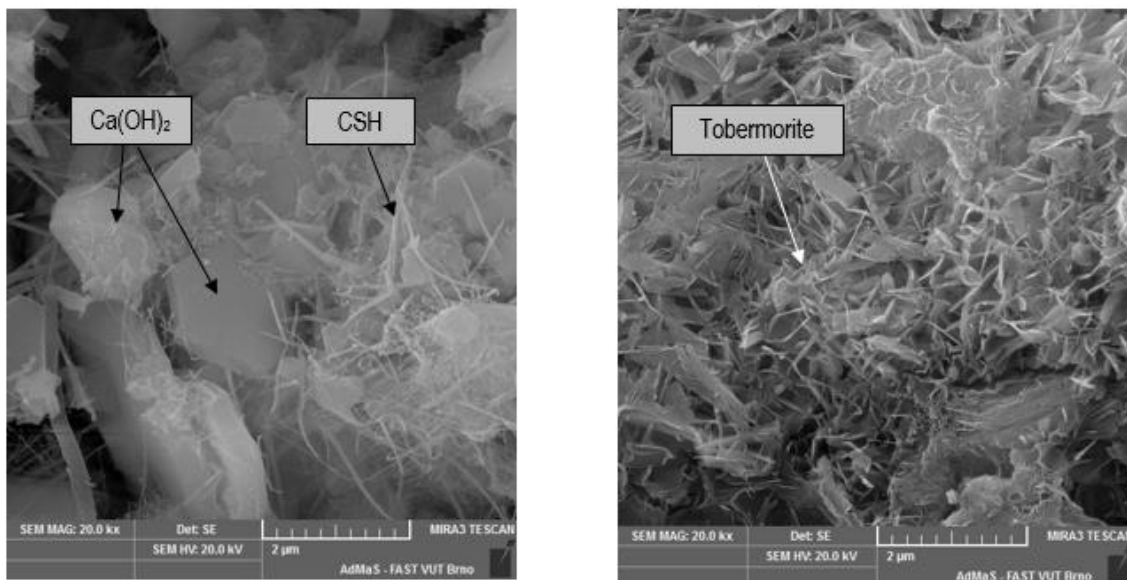
Obecně vyplynulo, že molární poměr C/S 1,0 se jevil jako příliš vysoký. Přesto vzorky se škvárou, autoklávované po dobu 16 hodin při teplotě 170 °C i 190 °C s molárním poměrem C/S 1,0, vykázaly nárůst intenzity píku tobermoritu téměř o 20 % oproti vzorkům s molárním poměrem C/S 0,73. Současně zde byla zaznamenána závislost mezi krystalinitou tobermoritu a vysokou pevností v tlaku. Doba autoklávování 16 hodin byla stanovena jako horní hranice pro syntetizaci tobermoritu, ale při výrobě pórobetonu by byla tato délka hydrotermální výdrže neefektivní.

Nejvyšší intenzity na 7,857° dosahoval tobermorit ve vzorku s vysokoteplotním popílkem při molárním poměru C/S 0,73 a době autoklávování 16 hodin. Na základě těchto údajů i SEM analýzy je zjevné, že došlo k tvorbě tobermoritu ve vysoce krystalické formě. Zároveň stejné vzorky dosahovaly vysokých pevností v tlaku, což je pravděpodobně zapříčiněno právě dobře vyvinutou morfologií tobermoritu. Krystaly měly podobu dlouhých rovných destiček.

Pravděpodobně došlo k tvorbě takzvaného Al-substituovaného tobermoritu. Zdrojem hliníku pro tvorbu Al-substituovaného tobermoritu byly hlinitokřemičitany obsažené ve vysokoteplotním popílku. Hlinitokřemičitany jsou amorfního charakteru a jedná se o vysoce reaktivní sloučeniny z hlediska tvorby fází v systému $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Stejně tak přítomnost hliníku vázaného na hlinitokřemičitany podpořila tvorbu tobermoritu ve vzorcích připravených z vápna a škváry. Zde dosahoval tobermorit nejvyšší intenzity s molárním poměrem C/S 1,0 a délce autoklávování 16 hodin při obou teplotách. Některé zdroje uvádějí fakt, že Al-substituovaný tobermorit by mohl mít za následek dosažení vyšších mechanických pevností výsledného vápenosilikátového produktu [9].

Další druhotnou surovinou, která ve spojení s vápnem tvořila tobermorit ve vysokých intenzitách, je sklo. Intenzity jsou téměř srovnatelné s předchozími surovinami (Obrázek 36). Vzorky vykazovaly při manipulaci a dalším zpracování nejvyšší mechanické vlastnosti, které jsou dány hlavně vysokou pevností v tlaku. Je tedy pravděpodobné, že mleté obalové sklo může mít vysoký potenciál při výrobě autoklávovaného pórobetonu. Tento potenciál je zřejmě způsoben vysoce reaktivním amorfním oxidem křemičitým. Dále je mleté sklo čisté, neobsahuje nečistoty ve formě oxidů, které by vnašely do reakce neznámé proměnné. Morfologie tobermoritu ve vzorku se sklem byla převážně lístečkovitá, jak je vidět na Obrázek 37.b. Naproti tomu vzorek vyrobený s křemičitým pískem dle XRD analýzy a SEM analýzy (Obrázek 37.a) obsahoval dobře vykrystalizovaný portlandit, který je ve větším množství nežádoucí z hlediska snížení pevností v tlaku.



Obrázek 37 SEM snímek vzorku vyrobeného a) z vápna a písku, b) z vápna a mletého skla

5.3 Závěr

Bylo zjištěno, že vstupní **křemičité suroviny mají zásadní vliv na fyzikálně mechanické vlastnosti a na tvorbu mikrostruktury**. Zajímavých hodnot při 100% náhradě písku druhotnou surovinou dosahovaly vzorky vyrobené z vápna a vysokoteplotního popílku, z vápna a škváry, ale hlavně z vápna a mletého obalového skla. Pevnost v tlaku je spjatá s morfologií tobermoritu. Nicméně, například u vzorku s fluidním popílkem bylo dosaženo nízkých pevností v tlaku i při vysokých intenzitách tobermoritu. Tato neúměra je nejspíš způsobena tím, že mohlo dojít k tvorbě mikropórů kolem zrn fluidního popílku, čímž došlo ke snížení mechanických pevností.

Z hlediska mikrostruktury **vzorky vyrobené z vysokoteplotního popílku dosahovaly nejvyšší intenzity tobermoritu**. Vzhledem k nutnosti hledání využití i jiných alternativních zdrojů, je velký potenciál vkládán hlavně do mletého obalového skla, jakožto do relativně stabilního a čistého materiálu. **Mleté sklo je vysoce reaktivní a jeho 100% náhradou za písek při výrobě vzorků, bylo dosaženo kompaktnější a pevnější mikrostruktury**. Výsledným produktem je tak vzorek s obsahem CSH fází převážně ve formě tobermoritu. Vzhledem k vysoké reaktivitě amorfního oxidu křemičitého došlo ke kvalitnímu propojení vzniklé pojivové fáze a nezreagovaného agregátu ve formě jemnozrnného oxidu křemičitého a portlanditu. Při výběru nejvhodnější druhotné suroviny, z výše uvedené databáze, pro náhradu písku ve výrobě pórobetonu, je tak nejvhodnější právě mleté obalové sklo. Předpokládá se, že sklo by mělo podpořit nárůst pevností pórobetonu v tlaku. Pro další pokračování výzkumu by bylo vhodné ověřit využití mletého obalového skla v různých náhradách za křemičitý písek. V dnešní době by produkce pouze mletého obalového skla pravděpodobně nepokryla výrobu pórobetonu. Z tohoto důvodu by bylo dobré ověřit kombinace různých druhotných surovin společně s mletým sklem a spojit tak benefity, které by každá druhotná surovina vnesla do výsledných vlastností pórobetonu.

6 VLIV JEMNOSTI MLETÍ A NÁHRADY KŘEMIČITÉHO PÍSKU AMORFNÍ SILIKÁTOVOU SUROVINOU (SKELNÝM RECYKLÁTEM)

Cílem tohoto příspěvku je pochopení změn v mikrostruktuře vápenopískového kompozitu na základě postupného nahrazování písku mletým obalovým sklem. Zároveň je cílem sledovat změny v mikrostruktuře a současně i fyzikálně mechanické změny vzorků na základě změny velikosti měrného povrchu

Vzorky byly vyráběny z páleného vápna a křemičité složky. Jako referenční křemičitá složka byl použit křemičitý písek, a jako náhradní surovina bylo použité mleté obalové sklo. Jemnost byla zvolena ve dvou hodnotách, přičemž křemičitý písek i sklo byly použity vždy v podobné jemnosti. Jemnost byla zvolena 3000 cm²/g a 6100 cm²/g. Základní charakteristiky surovin jsou uvedeny v Tabulka 5. Substituce písku sklem byly voleny na stupnici od 0 % do 100 % a to konkrétně 0 %, 25 %, 50 %, 75 % a 100 %.

Tabulka 5 Základní charakteristiky vstupních surovin

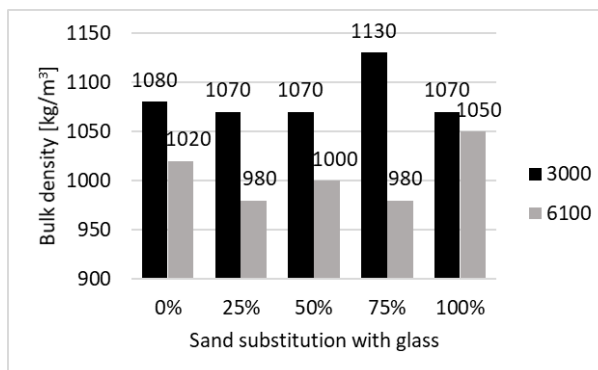
| | Objemová hmotnost [g/cm ³] | Měrný povrch [cm ² /g] | SiO ₂ [% hm.] | Al ₂ O ₃ [% hm.] | K ₂ O [% hm.] | Na ₂ O [% hm.] | Fe ₂ O ₃ [% hm.] |
|-------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|---------------------------|--|
| Křemičitý písek (Quartz sand) | 2,70 | 3080 | 92,91 | 2,53 | 1,53 | 0,70 | 0,84 |
| | | 6080 | | | | | |
| Obalové mleté sklo (Glass) | 2,56 | 2930 | 69,73 | 1,76 | 0,88 | 12,20 | 0,41 |
| | | 6160 | | | | | |

Vápno a křemičitá složka byly míchány tak, aby byl dodržen požadovaný molární poměr C/S 0.83, který vychází z molárního poměru 1,1 nm tobermoritu. Suchá směs byla pečlivě homogenizována a poté byla přidána voda tak, aby byla vytvořena tekutá konzistence. Vodní součinitel k suché směsi (w) se pohyboval v rozmezí $w = 0.60$ až 0.80 [-], kdy vzorky s hrubší křemičitou složkou byly míchány s $w = 0.60$ až 0.66 a vzorky s jemnější křemičitou složkou s $w = 0.73$ – 0.8 [-].

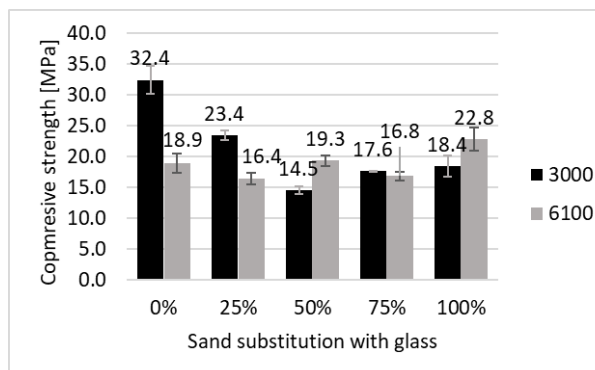
Tekutá suspenze byla nalita do forem o velikosti (20 × 20 × 100 mm). Po 24 hodinách byly vzorky vyjmuty z forem a vystaveny hydrotermálnímu ošetření v autoklávovacích kapslích (viz Obrázek 7) na teplotu 190 °C s hydrotermální výdrží 7 hodin. Podmínky autoklávování vychází z reálné výroby pórobetonu.

6.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti

Byl sledován vliv míry substituce písku sklem, a současně byl sledován vliv jemnosti vstupní křemičité suroviny na základní fyzikálně mechanické vlastnosti. Důraz byl kladen na pevnost v tlaku.



Obrázek 38 Objemová hmotnost vzorků
(Bulk density of samples)

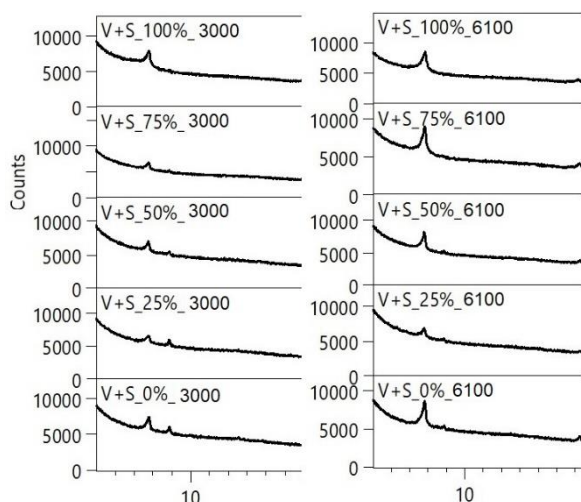


Obrázek 39 Pevnost vzorků v tlaku
(Compressive strength of samples)

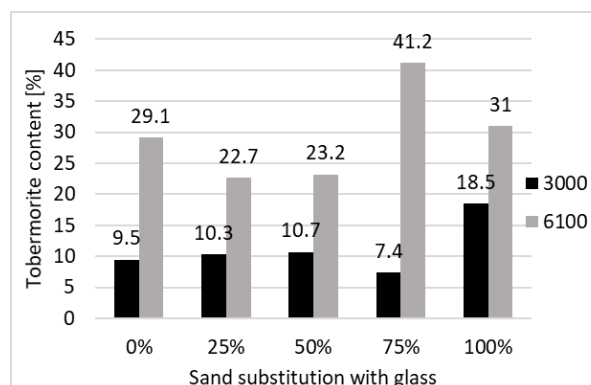
Objemová hmotnost vzorků (Obrázek 38) s jemností vstupní křemičité složky 3000 cm²/g je dle výsledků neměnná v závislosti na substituci písku sklem. Rozdíly hodnot objemových hmotností jsou v rámci 5 %. Rozdíly objemových hmotností vzorků s jemností 6100 cm²/g se pohybují již okolo 7 %, kdy nejvyšší hodnoty dosahovaly vzorky se 100% substitucí písku sklem. Co se týče hodnot pevností v tlaku, u vzorků s jemností vstupní křemičité suroviny 3000 cm²/g (Obrázek 39) byla pozorována závislost na substituci písku sklem. Nejvyšší pevnosti dosahoval referenční vzorek. Poté pevnost postupně klesala s rostoucí substitucí písku sklem. Vzorek s 50% substitucí dosahoval pouze poloviční hodnoty pevnosti v tlaku referenčního vzorku. Dále byl zaznamenán už jen mírný nárůst se zvyšujícím se poměrem skla k písku ve vzorku. Vzorky s křemičitou surovinou s jemností 6100 cm²/g dosahovaly poměrně konstantní pevnosti bez vlivu množství substituce písku sklem.

6.2 Mikrostruktura

Údaje z difraktogramů byly hodnoceny jednak podle intenzity a polohy difrakčních linií, ale také dle Rietveldova zpřesnění na množství obsaženého tobermoritu. Kvantitativní analýza je v tomto příspěvku považována za prioritní. Výsledky byly podpořeny o snímky z SEM.



Obrázek 40 XRD – Izolovaná difrakční linie tobermoritu (vlevo vzorky s jemností 3000 cm²/g, vpravo vzorky s jemností 6100 cm²/g, nahoře 100% podíl písku, dole 0% podíl písku)



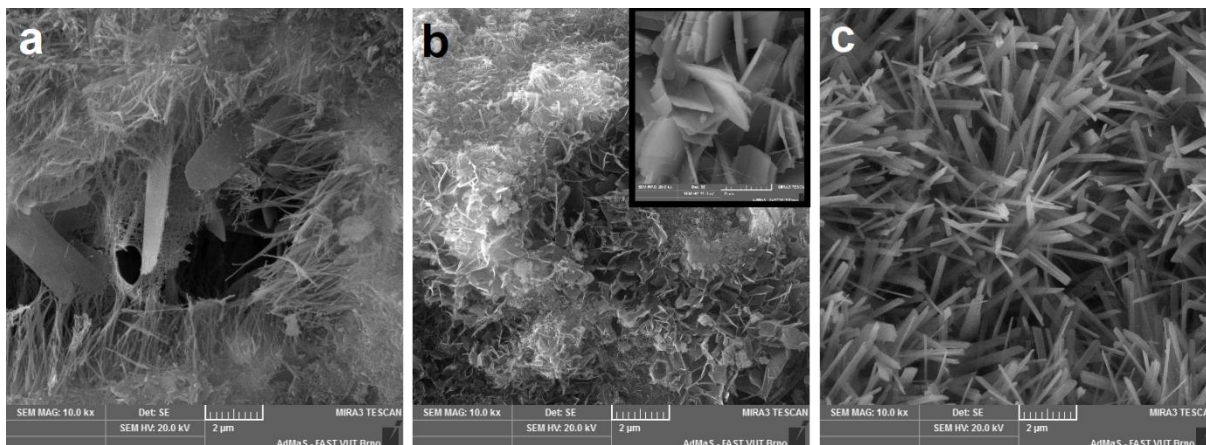
Obrázek 41 Množství tobermoritu ve vzorcích (Tobermorite content)

Ve všech vzorcích byly detekovány difrakční linie 1,1 nm tobermoritu. Dále byly detekovány minerály křemen, ortoklas, kalcit, přídavek CaF₂ a amorfní fáze. Intenzita difrakční linie tobermoritu (Obrázek 40) se měnila v závislosti na množství skla a na jemnosti křemičité složky. Změny nebyly konstantní. Referenční vzorek s hrubší křemičitou surovinou dosahoval vysoké intenzity difrakční linie. Pak s 25 % došlo ke snížení intenzity a poté s 50 %, 70 % a 100 % skla docházelo k postupnému zvýšení. U vzorku s jemnější surovinou byly detekovány intenzity podobně jako u předchozích vzorků, ale s rozdílem, že u vzorku se 100 % skla došlo opět k poklesu. V poslední řadě bylo zaznamenáno zvýšení intenzity difrakční linie tobermoritu se zvýšeným měrným povrchem křemičité suroviny.

Kvantitativní XRD analýza poskytla zajímavé výsledky. Vzorky se základní jemností 3000 cm²/g, až do podílu skla 75 % ve vzorku, nevykázaly zásadní změny množství tobermoritu. Při substituci písku 100 % skla byl ale zaznamenán nárůst množství obsaženého tobermoritu téměř o 100 % v porovnání s referenčním vzorkem. Další výrazný rozdíl v množství tobermoritu byl zaznamenán na základě rozdílné jemnosti křemičitých surovin. Vzorky s jemnější křemičitou složkou obecně obsahovaly tobermoritu o 12 % až 34 % více. Největší množství tobermoritu pak obsahoval vzorek s 75% podílem skla s jemností 6100 cm²/g.

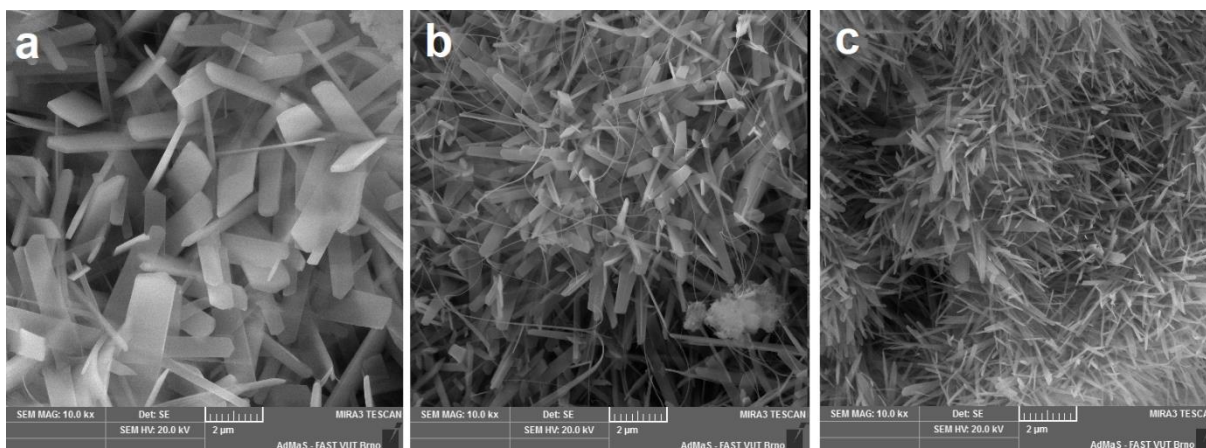
6.3 Skenovací elektronová mikroskopie

V příspěvku jsou reprezentovány snímky z SEM vzorků s 0 %, 50 % a 100 % skla, aby byla zachycena podstata změny morfologie tobermoritu.



Obrázek 42 Snímky ze SEM – vzorky s jemností 3000 cm²/g;
a) vzorek s 0% skla, b) vzorek s 50% skla, c) vzorek se 100% skla

U obou použitých jemností je viditelná změna morfologie krystalu tobermoritu v závislosti na množství skla ve vzorku. Na snímcích vzorku s měrným povrchem 3000 cm²/g (Obrázek 42) jsou viditelné na obrázku *a*) ve vzorku s 0 % skla, silné krystaly tobermoritu společně s CSH gelem propojující zrna agregátu jako pojivo. Ve vzorku s 50 % skla již byly dva typy morfologie tobermoritu, a to jinak v podobě silných plátů, tak v podobě „house of cards“. Ve vzorku se 100 % skla jsou patrné drobné a tenké krystalky tobermoritu rovnoměrně vykrystalizované po celém povrchu amorfního zrna.



Obrázek 43 Snímky ze SEM – vzorky s jemností 6100 cm²/g;
a) vzorek s 0% skla, b) vzorek s 50% skla, c) vzorek se 100% skla

Při porovnání snímků vzorků s jemností křemičité suroviny 3000 cm²/g a 6100 cm²/g je viditelná změna morfologie tobermoritu. Na snímku vzorku s 0 % skla a vyšší jemností křemičité suroviny jsou viditelné velmi dobře vyvinuté krystaly tobermoritu, které jsou postupně drobnější, s rostoucím množstvím skla ve vzorku.

Použití skla jako substituce křemičitého písku mělo významný vliv na výsledné pevnosti v tlaku vzorku, pokud jsou brány v potaz hodnoty základní jemnosti 3000 cm²/g. Dle výše uvedených výsledků lze říct, že do 50 % substituce písku sklem klesá pevnost v tlaku téměř na polovinu

pevnosti referenčního vápeno-silikátového kompozitu. Důvodů může být několik. Amorfni SiO_2 je sice reaktivnější, ale CSH fáze vzniklé z amorfniho SiO_2 obsahují vyšší poměr SiO_2 , díky čemu dochází ke zpomalení vývoje krystalů tobermoritu [119],[70]. Na základě toho může být nedostatek pojivové fáze pro propojení zrn agregátu ve vzorku. Výsledky ze studie mikrostruktury tyto domněnky podporují. Změna morfologie tobermoritu pravděpodobně hraje určitou roli, stejně jako množství tobermoritu. Je zajímavé, že vzorky s jemností křemičité suroviny $6100 \text{ cm}^2/\text{g}$ obsahovaly mnohem více tobermoritu, než vzorky s jemností $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$, ale přesto tato skutečnost neměla vliv na výsledné mechanické vlastnosti, jak bylo předpokládáno. Stejně tak morfologie tobermoritu. Chucholowski a kol. uvádějí, že silnější krystaly jsou nositeli nižších pevností, než krystaly s morfologií „house of cards« [56]. Ale v tomto případě je to naopak. Vzorky s dobře vyvinutými krystaly tobermoritu dosahovaly vyšší pevnosti v tlaku.

Co se týče vlivu velikosti měrného povrchu, bylo zjištěno, že jemnější suroviny podpořily tvorbu tobermoritu, což se množství i morfologie týče. Pravděpodobně byla menší zrna křemičité suroviny snáze rozpustná a zapojila se více do reakce pro výslednou tvorbu CSH fází. Na druhou stranu tím byla spotřebována část plniva, které je podstatné pro výsledné pevnosti vzorku, což se projevilo na poklesu pevností v tlaku.

6.4 ZÁVĚR

Příspěvek se věnuje vlivu mletého obalového skla na vlastnosti vápeno-silikátového kompozitu a současně sleduje vliv velikosti měrného povrchu vstupní suroviny.

Ze získaných poznatků lze stanovit následující:

- Přítomnost mletého skla podporuje tvorbu tobermoritu, zejména jeho množství ve vzorku, ale současně snižuje pevnost v tlaku vzorků.
- Za maximální substituci písku sklem lze považovat 25 %. Při této substituci došlo k nejnižšímu poklesu pevnosti v tlaku.
- Bylo zjištěno, že přítomnost krystalického SiO_2 je důležitá z hlediska funkce plniva. Přesto je možné krystalickou surovinu sklem zcela nahradit, ale pouze za předpokladu, že budou nižší dosažené pevnosti v tlaku vyhovující.
- Zvětšení velikosti měrného povrchu z $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ na $6100 \text{ cm}^2/\text{g}$ mělo za následek výrazné zvýšení množství tobermoritu ve vzorku. Současně došlo ke snížení pevnosti v tlaku, která byla konstantní bez vlivu na množství substituce sklem. Toto zjištění vede k závěru, že zdrobnění vstupního materiálu za účelem vysoké jemnosti je žádoucí v případě, jeli třeba tobermorit syntetizovat. V případě fyzikálně mechanických vlastností vápeno-silikátového kompozitu se toto jeví jako nepřínosné.

7 VLIV DRUHU DRUHOTNÉ SUROVINY NA KONZISTENCI SMĚSI PRO VÝROBU AUTOKLÁVOVANÉHO PÓROBETONU

Experiment si kladl za cíl ověřit vliv příměsí alternativních surovin do pískového kalu na reologii směsi. Tento parametr je nezbytný pro prokázání vlivu nových surovinových směsí na čerpatelnost kalů. V úvodu řešení se pozornost zaměřila na samotnou metodiku zkoušení, kdy jsou zkušenosti z výrobní praxe vztaženy na laboratorní metody. Pro referenční pískové kaly byly na základě běžné výrobní objemové hmotnosti ($1,65 \text{ g/cm}^3$) zvoleny hodnoty objemové hmotnosti pro experimentální ověření (1,60; 1,65; 1,70; $1,75 \text{ g/cm}^3$). Sledovala konzistence směsí vody, písku a následná 30% příměs alternativních surovin (recycled glass, coal slag, FBC ash, FBC bottom ash).

Pokud se výzkum věnuje využití druhotných surovin jako náhrady křemičitého písku v technologii autoklávovaného pórobetonu, je nezbytné věnovat se také otázce zachování konzistence výrobní směsi. Ta je důležitá zejména z dvou hlavních důvodů. Prvním z nich je zachování čerpatelnosti pískových suspenzí, které vznikají při mokřém způsobu mletí křemičitého písku. Druhým důvodem je pak udržení konzistence směsi při tvorbě makropórovité struktury pórobetonu reakcí hliníku s vápnem a uvolňování vodíku. Při nízké konzistenci může dojít k úniku vodíku tj. „vaření směsi“. Naopak, při tuhé směsi je nárůst hmoty zpomalen. Pórovitá struktura vzniká spíše ve spodní části formy a dochází ke spojování pórů a tvorbě trhlin.

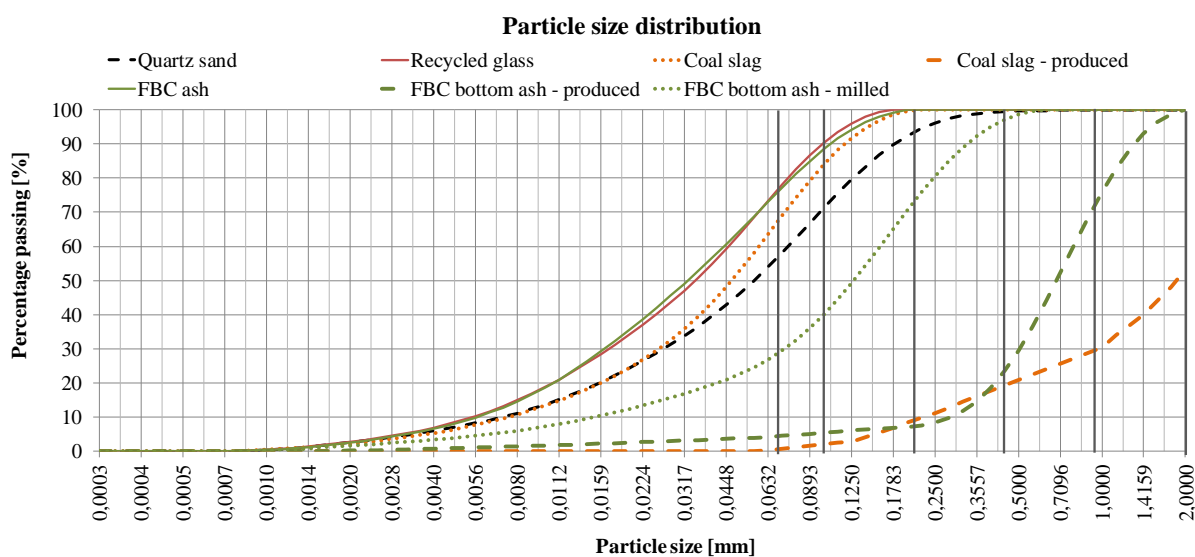
Pro experimentální činnost byly pro náhradu křemičitého písku vybrány recyklované sklo (recycled glass), struska (coal slag), fluidní popílek (fluidised bed combustion – (FBC) ash) a ložový popel (FBC bottom ash). Quartz sand pocházel přímo z výroby autoklávovaného pórobetonu a byl již pomletý na měrný povrch $240 \text{ m}^2/\text{kg}$. Recycled glass bylo odebráno jako hrubá frakce 0-64 mm u producenta obalového skla. Coal slag byl ve formě frakce 0-2 mm odebrán ze složiště uhelné elektrárny s vysokoteplotním režimem spalování. FBC ash a FBC bottom ash pochází ze stejné tepelné elektrárny, používající fluidní způsob spalování uhlí. Rozbor surovin je uveden v Tabulka 6. Před vlastním experimentem bylo nezbytné pomlet hrubé suroviny na měrný povrch blízký referenčnímu křemičitému písku. Jednalo se o recyklované sklo (recycled glass), struska (coal slag) a ložový popel (FBC bottom ash). Uvedený měrný povrch surovin je již po jejich úpravě mletím.

Tabulka 6 Rozbor vstupních surovin

| | Jednotka | Křemičitý písek | Recyklované sklo | Struska | Fluidní popílek | Ložový popel |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|---------|-----------------|--------------|
| Obsah SiO ₂ | [% hmot.] | 92,91 | 70,90 | 51,00 | 38,05 | 38,40 |
| Obsah celkového CaO | [% hmot.] | 0,23 | 10,96 | 4,37 | 17,76 | 12,99 |
| Obsah Al ₂ O ₃ | [% hmot.] | 2,53 | 1,98 | 22,44 | 24,67 | 24,60 |
| Obsah síranů | [% hmot.] | 0,02 | <0,1 | 1,11 | 5,44 | 5,40 |
| Měrná hmotnost | [kg/m ³] | 2700 | 2560 | 2610 | 2740 | 2510 |
| Měrný povrch | [m ² /kg] | 240 | 293 | 298 | 295 | 250 |

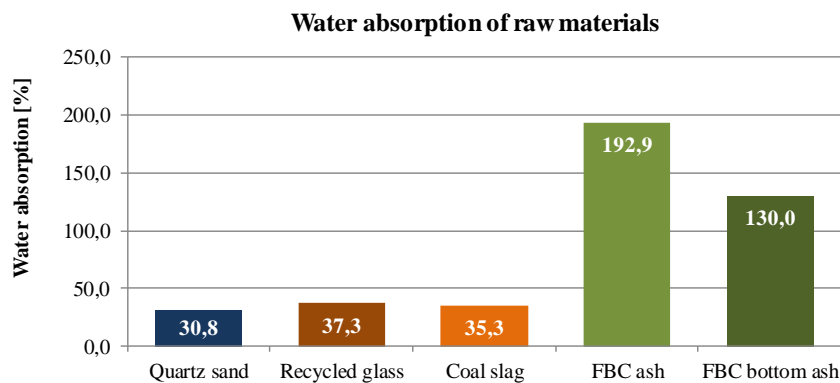
Výsledky především ukazují na poměrně nízký podíl SiO₂ ve fluidních popelovinách (FBC ashes), které na druhou stranu obsahují vysoký podíl CaO, Al₂O₃ a sírany. Nižší podíl SiO₂ a vyšší podíl Al₂O₃ je zaznamenán také u strusky (coal slag).

Pro mletí surovin bylo použito kulového mlýna. Výsledky stanovení distribuce částic jednotlivých surovin jsou uvedeny v Obrázek 44. U coal slag a FBC bottom ash jsou uvedeny křivky zrnitosti před a po mletí. Recycled glass bylo před mletím příliš hrubé pro uvedení v tomto grafu.



Obrázek 44 Výsledky stanovení distribuce částic v testovaných surovinách

Pro hodnocení vlivu příměsi druhotné suroviny na konzistenci surovinového kalu je nezbytné stanovit nasákavost jednotlivých surovin. Nasákavost vodou byla provedena po dobu 24 hodin. Výsledky jsou uvedeny v Obrázek 45.



Obrázek 45 Výsledky stanovení nasákavosti testovaných surovin

Výsledky jednoznačně ukazují, že fluidní popílek (FBC ash) a ložový popel (FBC bottom ash) jsou vysoce nasákavé, což bude mít významný vliv na následnou konzistenci čerstvé směsi. Testování vhodné konzistence surovinové směsi s náhradou křemičitého písku druhotnou surovinou bylo prováděno při 30% substituci hmotnosti písku. Objemová hmotnost referenční pískové suspenze byla navržena dle hodnot technologie výroby pórobetonu, kdy je písková suspenze při hodnotách 1,75 – 1,60 g/cm³ čerpatelná. Pro měření viskozity byla použita metoda měření doby průtoku suspenze kuželem MARSH (Obrázek 46).



Obrázek 46 Vybavení pro stanovení viskozity MARSH kuželem



Obrázek 47 Kroužek a deska pro stanovení rozlití

Metoda vychází z ČSN EN 12 715 „Provádění speciálních geotechnických prací – Injektáže“. Hodnoty průtoku kuželem byly porovnávány s metodou rozlitím směsi v prstenci průměru 70 mm a výšky 52 mm (objem 0,2 l, uveden na Obrázek 47), která vychází z metody používané přímo ve výrobním závodě. Nejprve se přímo ve výrobním závodě testovala konzistence

referenční směsi (čerstvá směs pro výrobu pórobetonu), pro ověření chování v podmínkách laboratorních metod. Pro ověření vlivu částečné náhrady písku druhotnou surovinou na konzistenci směsi, a tudíž i hodnotu vodního součinitele potřebného k dosažení čerpatelné konzistence, byla nadále testována konzistence směsi vody a písku při různých objemových hmotnostech, vycházejících z optimálních hodnot pískového kalu ve výrobním závodě. Následně se obdobným způsobem testovaly směsi vody, písku a druhotné suroviny.

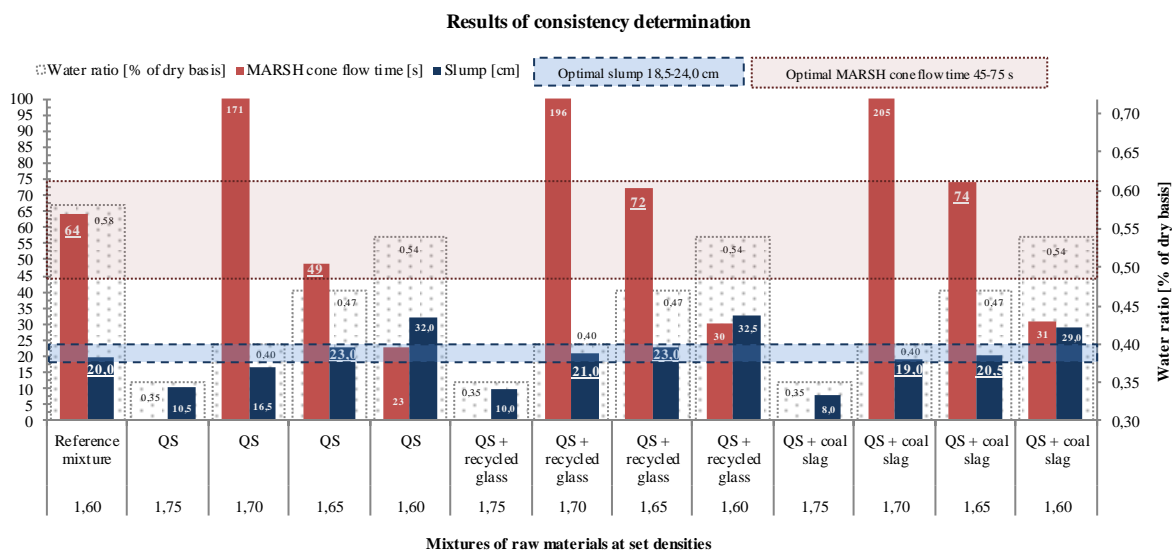
Pro surovinové směsi obsahující zejména úletový popílek bylo nutné rozsah objemové hmotnosti upravit z důvodu vysokého měrného povrchu a nasákavosti zejména v případě popílků fluidních. Naměřené hodnoty slouží pro stanovení optimálního vodního součinitele směsí surovin, který bude respektovat potřebu čerpatelnosti kalů.

Na základě zkušeností z výrobního závodu je jako optimální doba průtoku surovinových směsí kuželem MARSH zvoleno rozmezí 45-75 s. Směs protéká kuželem plynule a při této viskozitě je ve výrobním závodě bezpečně čerpatelná. U metody rozlití prstence výsledky ukazují, že jako limitní hodnotu lze brát rozlití 15,5 cm, při níž směs stále ještě dokáže téci. Jako optimální rozsah hodnot rozlití lze však považovat 18,5 – 24 cm na základě dob průtoku kuželem MARSH. Tyto hodnoty jsou nejbližší rozlití referenční směsi (20 cm).

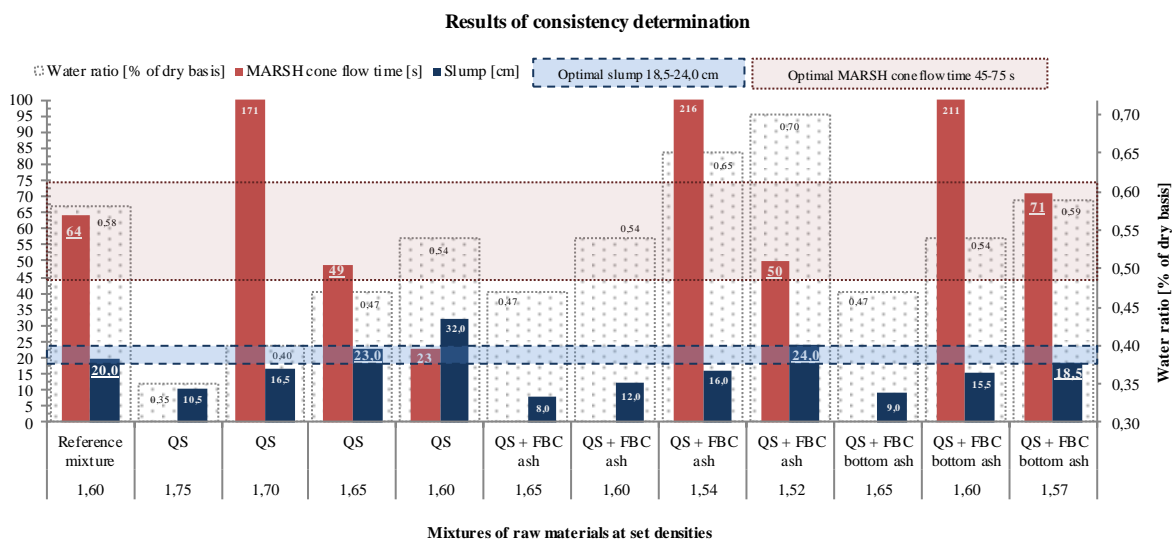
7.1 Výsledky a diskuze

Na následujících obrázcích jsou uvedeny výsledky stanovení konzistence jednotlivých směsí s náhradou písku druhotnou surovinou. V grafech je uvedena nejdříve hodnota referenční hmoty, testované ve výrobním závodě, následně pak výsledky, dosažené pouze s křemičitým pískem a pak následně směsi se substitucí písku druhotnou surovinou.

Ve Obrázek 48 jsou uvedeny výsledky s křemičitými složkami jako jsou recyklované sklo (recycled glass) a uhelná škvára (coal slag) a ve Obrázek 49 výsledky směsí s fluidními popílkami (FBC ashes). V grafech jsou uvedeny široké sloupce s hodnotou vodního součinitele a dva užší sloupce s hodnotami průtoku kuželem MARSH a rozlití prstence. Dále jsou v grafech uvedeny oblasti optimálních hodnot pro dané metody. Pokud se tedy objeví výsledky obou metod v příslušných oblastech, daná objemová hmotnost, resp. vodní součinitel jsou optimální pro využití v technologii autoklávovaného pórobetonu. Pokud sloupec pro metodu MARSH kužele chybí, znamená to, že směs byla příliš viskózní a nedokázala z MARSH kužele vytéct. Pro hodnocení je také důležité si uvědomit, že viskózní suspenze dosahuje vysokých časů průtoku, avšak nízkých hodnot rozlití. Málo viskózní kapalina pak analogicky dosahuje nízkých časů průtoku, ale vyšších hodnot rozlití.



Obrázek 48 Výsledky stanovení konzistence pro referenční směsi a směsi na bázi recyklovaného skla (recycled glass) a uhelné škváry (coal slag)



Obrázek 49 Výsledky stanovení konzistence pro referenční směsi a směsi na bázi fluidního popílku (FBC ash) a ložového popela (FBC bottom ash)

Předepsané doby průtoku MARSH kuželem splňují směsi, kde křemičitý písek (quartz sand) byl nahrazen uhelnou škvárou (coal slag) a recyklovaným sklem (recycled glass) při $\text{OH}=1,65 \text{ g/cm}^3$ a také ložovým popelem (FBC bottom ash) při $\text{OH}=1,57 \text{ g/cm}^3$ a fluidním popílkem (FBC ash) při $\text{OH}=1,52 \text{ g/cm}^3$. Objemová hmotnost $1,70 \text{ g/cm}^3$ byla limitní pro protečení základní směsi (voda+křemičitý písek) a stejně tak pro náhradu 30 % písku uhelnou škvárou (coal slag) a recyklovaným sklem (recycled glass). Lze tak říci, že reologie těchto směsí je velice podobná a vyplývá také z blízkých hodnot měrného povrchu a nasákavosti křemičitého písku (quartz sand), recyklovaného skla (recycled glass) a uhelné škváry (coal slag).

Směsi, obsahující fluidní popílky (FBC ashes), vykazovaly výrazně vyšší potřebu vody pro umožnění průtoku MARSH kuželem, která snížila hodnotu vhodné OH až na hodnotu

1,54 g/cm³ pro směs s fluidním popílkem (FBC ash) a 1,6 g/cm³ pro směs obsahující ložový popel (FBC bottom ash). Vysoká nasákavost a viskozita směsí s fluidními popílkami (FBC ashes) je dána zejména vysokým obsahem CaO a síranů. To je jedním z důvodů, proč je třeba k fluidním popílkům (FBC ashes) přistupovat jako k vhodné náhradě pojiv.

7.2 Závěr

Uvedený příspěvek se zabýval konzistencí, tedy jednou z důležitých vlastností, které je nezbytné věnovat pozornost při ověřování využitelnosti druhotných surovin jako náhrady křemičitého písku. Zásadní vlastností vstupních surovin je nasákavost. Ta ovlivňuje spotřebu záměsové vody a může docházet ke snížení konečných pevností pórobetonu. Obsah reaktivních složek, jako je CaO, případně sírany, pak může dále způsobovat částečné tuhnutí směsi snížením viskozity v čase.

Z testovaných surovin jsou referenčnímu křemičitému písku chemicky a strukturálně nejbližší recyklované sklo a uhelná škvára. Tyto suroviny dosahovaly velmi podobných výsledků jako písek. Popeloviny z fluidního spalování (FBC ashes) naopak velmi zvyšovaly spotřebu vody a negativně ovlivňovaly viskozitu směsi. Z dosažených výsledků lze při 30% náhradě písku druhotnou surovinou doporučit vodní součinitel 0,47 pro recyklované sklo a uhelnou škváru, 0,59 pro ložový popel a pro fluidní popílek lze doporučit hodnotu vodního součinitele 0,70. Jedním z dílčích poznatků je možnost využití obou metod měření optimální konzistence, kdy bylo vyhovujících parametrů dosaženo vždy v obou optimální rozmezích zároveň.

Příspěvek autora k dané problematice

PÓROBETON

8 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU DRUHOTNOU SUROVINOU – POPELOVINY, SKELNÝ RECYKLÁT

Tato kapitola se zabývá využitím druhotných surovin pro dosažení větších ekonomických a ekologických přínosů při výrobě pórobetonu. Surovinová skladba referenční receptury obsahuje vápno, cement, písek, hliníkový prášek a síran vápenatý. Mezi zkoušené druhotné suroviny byly zařazeny úletové (FBC) a ložové popely (FBCB) vzniklé při hnědouhelném spalování ve fluidním kotli. Jejich chemické a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tabulka 7. Pro svůj vysoký obsah oxidu křemičitého bylo do výběru zařazeno také sodno-vápenaté recyklované sklo (GLASS). Mezi další zkoumané druhotné suroviny byla vybrána škvára, vzniklá ze spalování komunálního odpadu (BA). Tato škvára obsahuje dostatečný poměr oxidu křemičitého a oxidu vápenatého. Ložový popel, škvára a recyklované sklo byly dodatečně pomlety na požadovanou měrnou hmotnost 300 m²/kg. Mletí proběhlo za sucha v laboratorním kulovém mlýně. Na druhotných surovinách bylo stanoveno chemické složení, síťový rozbor, měrná hmotnost a měrný povrch.

Tabulka 7 Chemické a fyzikální vlastnosti surovin

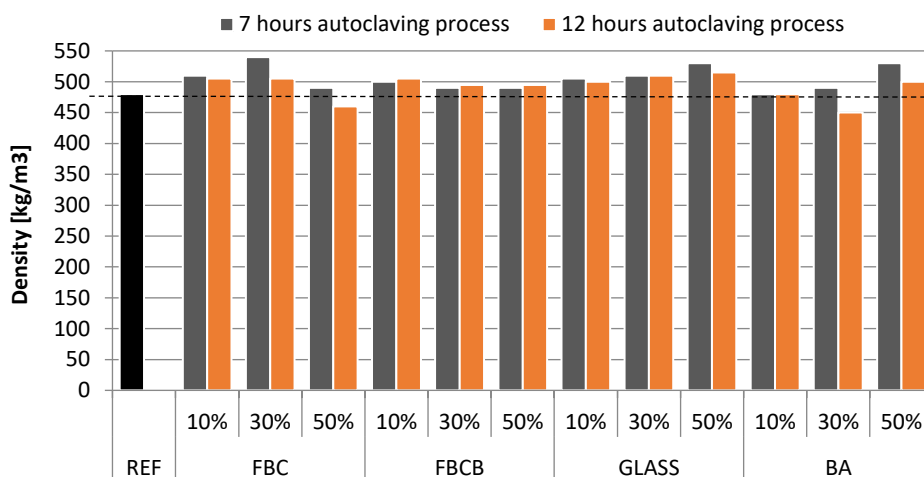
| Surovina | SiO ₂ (%) | CaO (%) | Al ₂ O ₃ (%) | SO ₃ (%) | Zbytek na síť | | Měrný povrch (m ² /kg) | Nasákavost (%) |
|----------|-------------------------|------------|---------------------------------------|------------------------|---------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|
| | | | | | 0,2 mm (%) | 0,063 mm (%) | | |
| FBC | 38,0 | 17,7 | 24,6 | 5,4 | 0,72 | 4,18 | 390 | 193 |
| FBCB | 38,4 | 12,9 | 24,6 | 5,4 | 5,37 | 2,25 | 250 | 130 |
| BA | 56,2 | 16,8 | 7,02 | 0,7 | 2,44 | 4,46 | 312 | 83 |
| GLASS | 70,9 | 10,9 | 1,98 | <0,1 | 0,06 | 4,78 | 293 | 37 |

V druhotných surovinách se vyžaduje vysoký obsah oxidu křemičitého (SiO₂). Nejvyšší zastoupení SiO₂ má recyklované sklo (GLASS) a škvára (BA). Fluidní popílek (FBC) a ložový popel (FBCB) mají obsah SiO₂ okolo 40 % hmot. Obsah oxidu vápenatého v druhotných surovinách se pohybuje od 10-18 % hmot. Oxid sodný (Na₂O) je nežádoucí a jeho obsah by měl být co nejnižší. Fluidní popílek (FBC) a ložový popel (FBCB) nepřesahují svým obsahem Na₂O 0,4 % hmot., škvára (BA) obsahuje cca 7 % hmot. a nejvyšší obsah má recyklované sklo (GLASS) 12,5 %. Obsah oxidu hlinitého mají nejvyšší fluidní popílek (FBC) a ložový popel (FBCB) (cca 25 % hmot.) a naopak nejnižší má recyklované sklo (GLASS) (2 % hmot.), stejně jako obsah síranů. Z fyzikálních vlastností je důležitá jemnost druhotných surovin a jejich nasákavost. Jemnost nám udává rychlost reakce SiO₂ a Ca(OH)₂ při hydrotermálních podmínkách. Nasákavost druhotných surovin ovlivní množství záměsové vody a viskozitu čerstvé surovinové směsi. Referenční receptura je převzata z reálné technologie výroby autoklávovaného pórobetonu. K této receptuře byla přidána 10%, 30% a 50% příměs druhotné suroviny ze sumy hmotnostního

obsahu vápna, cementu a písku. Obsah sádrovce, hliníkového prášku a plastifikační přísady zůstal konstantní pro všechny výrobní receptury.

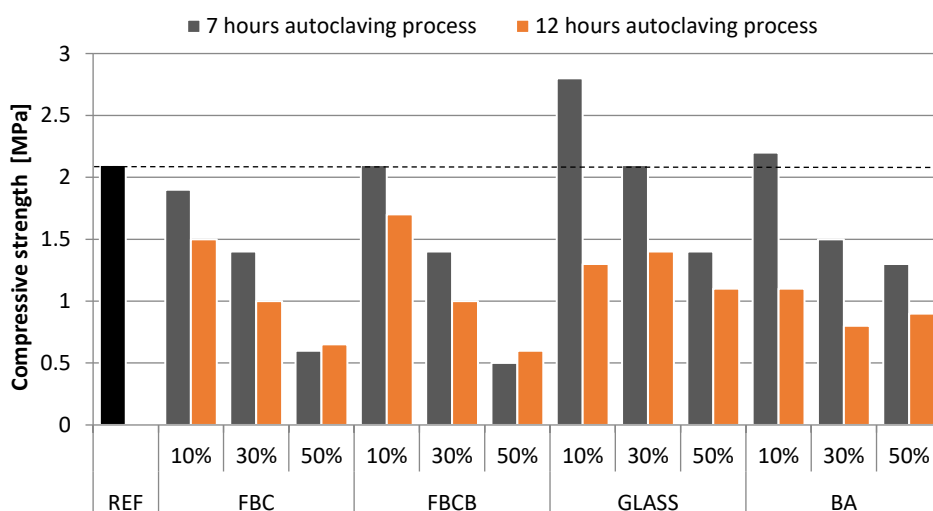
8.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti vzorků

Vzorky pórobetonu s příměsí těchto druhotných surovin byly vytvořeny v hydrotermálních podmínkách laboratorního autoklávu po dobu 7 a 12 hodin izotermické výdrže při 190 °C. Na Obrázek 50 jsou uvedeny výsledky objemové hmotnosti a v Obrázek 51 jsou zobrazeny pevnosti v tlaku autoklávaných vzorků s 10%, 30% a 50% příměsí druhotných surovin. Šedými sloupci jsou zvýrazněny vzorky autoklávané při 7hodinovém autoklávacím režimu. Červenými sloupci jsou zvýrazněné vzorky autoklávané při 12hodinovém autoklávacím režimu. Zvýraznění je pro všechny ostatní grafy stejné.



Obrázek 50 Objemová hmotnost vzorků (Density)

Objemové hmotnosti vzorků se pohybují poměrně stabilně $\pm 50 \text{ kg/m}^3$ okolo hodnoty 500 kg/m^3 .



Obrázek 51 Pevnost v tlaku vzorků (Compressive strength)

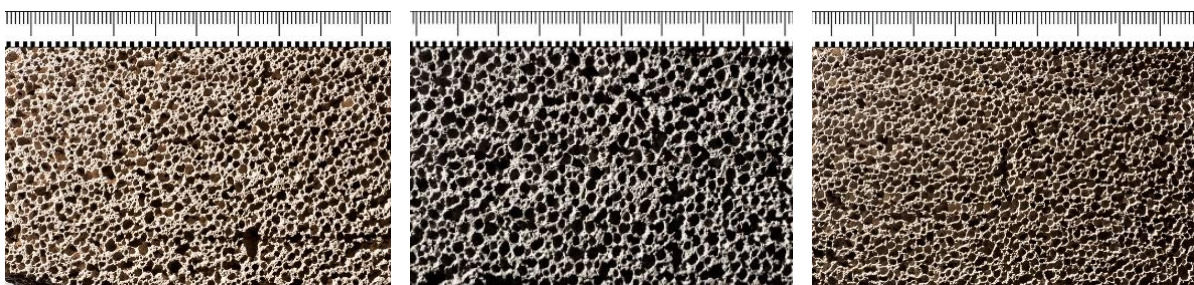
V grafu lze vidět klesající trend pevností při zvyšování množství příměsi druhotné suroviny. Fluidní úletový popílek (FBC) snížil výslednou pevnost vzorku oproti referenčnímu o 10 % při 10% příměsi a 7hodinovém autoklávování. Při 10% příměsi a 12hodinovém autoklávovacím režimu klesla pevnost vzorku oproti referenčnímu o 31 %. Při vyšší příměsi FBC klesají pevnosti vzorků až o 70 %.

Fluidní ložový popel FBCB dosáhl při 10% příměsi a 7hodinovém režimu autoklávování stejnou pevnost jako referenční vzorek při zvýšení objemové hmotnosti o 4 %. Při 30% příměsi FBCB vzorky vykazují o 32 % nižší pevnost než referenční vzorek a s vzrůstající příměsí pevnost dále klesá až o 75 %. Delší autoklávovací režim má negativní vliv na pevnosti vzorků s příměsí FBCB. Škvára, vzniklá při spalování komunálního odpadu (BA), zvýšila pevnost vzorku o 5 % oproti referenčnímu vzorku při 10% příměsi a 7hodinovém autoklávovacím režimu. 30% a 50% příměs BA snižuje již pevnosti vzorků o 29 % a 36 %. Delší autoklávovací doba má negativní vliv na mechanické pevnosti vzorků s příměsí BA.

Optimálních výsledků dosáhl vzorek s 10% příměsí skla, u něhož se oproti referenčnímu vzorku zvýšila pevnost v tlaku o 33 % při 7hodinovém režimu autoklávování. 30% příměs skla ve vzorku téměř neovlivnila pevnosti oproti referenčnímu vzorku, ale při 50% příměsi již pevnost klesá o 33 %. Při 12hodinové autoklávovací době vzorky s příměsí skla dosahují nižších pevností než vzorky autoklávované při 7hodinovém autoklávování.

8.2 Makrostruktura vzorků

Makrostrukturu ovlivňuje nejvíce reologie čerstvé pórobetonové směsi, ve které jsou tvořeny póry pomocí vzniklého plynného vodíku. Pevnost vzorků je závislá mimo mikrostruktury také na pórové struktuře vzorků. U pravidelné distribuce malých pórů s dostatečně pevnou mezipórovou stěnou se předpokládá vyšší pevnost než u vzorků s nepravidelnou distribucí různě velkých pórů a slabou mezipórovou stěnou. Na snímcích je vidět struktura směsí s 50% příměsí fluidního úletového popílku (FBC), fluidního ložového popela (FBCB) a skla (GLASS).



Obrázek 52 Snímky vzorků s 50% příměsí (zleva) fluidního úletového popílku, fluidního ložového popela, skla

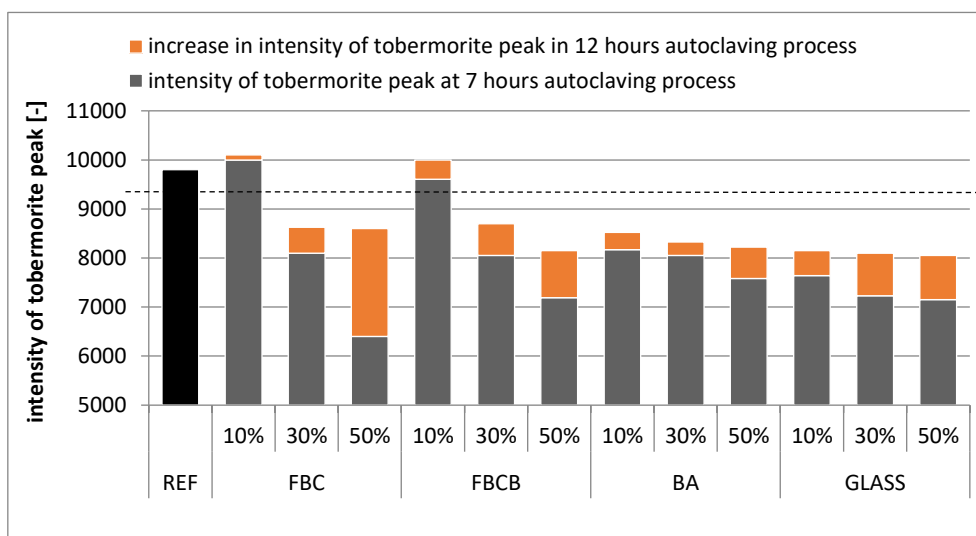
Vzorek s 50% příměsí FBC má mezipórovou stěnu o tloušťce okolo 0,5 mm, kde se tvoří menší póry s velikostí 0,1 mm. Vzorek pak obsahuje větší póry, které mají velikost okolo 1-2 mm. U vzorku se vytvořily dále nepravidelně rozmístěné velké póry. Nerovnoměrná distribuce pórů odpovídá dosažení nižších pevností tohoto vzorku.

Vzorek s příměsí FBCB obsahuje póry s velikostí okolo 2-5 mm a malé množství pórů o velikosti 0,1 mm. Stěny mezi póry jsou velmi silné, jejich tloušťka se pohybuje okolo 1 mm. Některé póry se zde propojily a vytvořily se tak oválné póry s délkou větší jak šířkou. U vzorku lze pozorovat nízkou pevnost i přes vysokou tloušťku mezipórových stěn.

Pórová struktura vzorků s příměsí skla je nejvíce pravidelná. Nejvyšší podíl je pórů o velikosti cca 1 mm. Mezi většími póry se tvoří i menší s velikostí okolo 0,1 mm. Pravidelná distribuce a nejmenší velikost pórů u vzorku koresponduje s nejvyššími pevnostmi oproti vzorkům s 50% příměsí fluidních popílků.

8.3 XRD analýza

V Obrázek 53 je zobrazena intenzita píku tobermoritu vzorků, měřená rentgenovou difrakční analýzou. Intenzita píku tobermoritu byla odečtena na 7,857°. Červenými sloupci je zvýrazněn nárůst intenzity tobermoritu při 12hodinové izotermní výdrží autoklávování oproti 7hodinové výdrží.



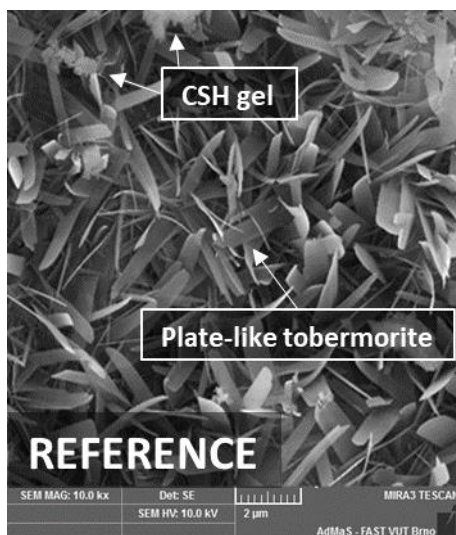
Obrázek 53 Porovnání vrcholových intenzit tobermoritu vzorku s 10%, 30% a 50% příměsí druhotných surovin autoklávovaných při 7 a 12 hodinách izotermické výdrží 190 °C

Obecně při delší autoklávovací době je tobermorit lépe vykrystalizovaný než při kratší autoklávovací době. V grafu lze vidět, že 10% příměs fluidních popílků podporují krystalizaci tobermoritu v obou autoklávovacích časech. U vzorků s 10% příměsí FBC a FBCB je tobermorit lépe vykrystalizovaný než u referenčního vzorku. Při vyšších příměsích fluidních popílků se již

tobermorit krystalizuje hůře. Ve vzorcích s příměsí BA a skla se vyskytuje tobermorit hůře vykrystalizovaný než u referenčního vzorku což značí nižší píky intenzity tobermoritu.

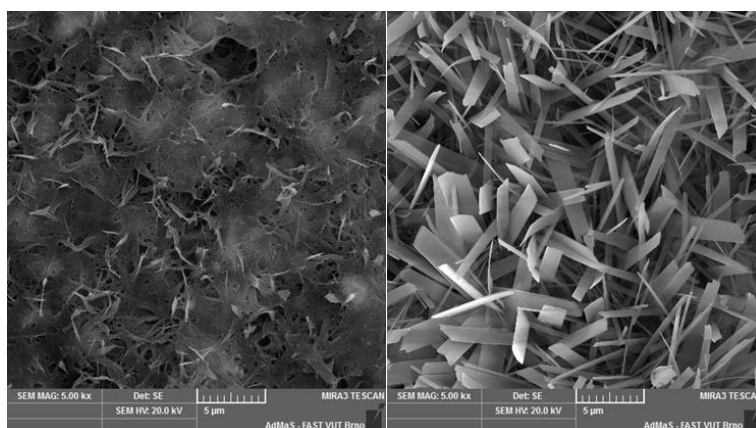
8.4 Mikrostruktura

Mikrostruktura vzorků byla měřena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Sledován je především tobermorit, který by měl mít destičkovité krystaly propletené do sebe.



Obrázek 54 SEM snímek referenčního vzorku autoklávovaného při izotermické výdrží po dobu 7 hodin

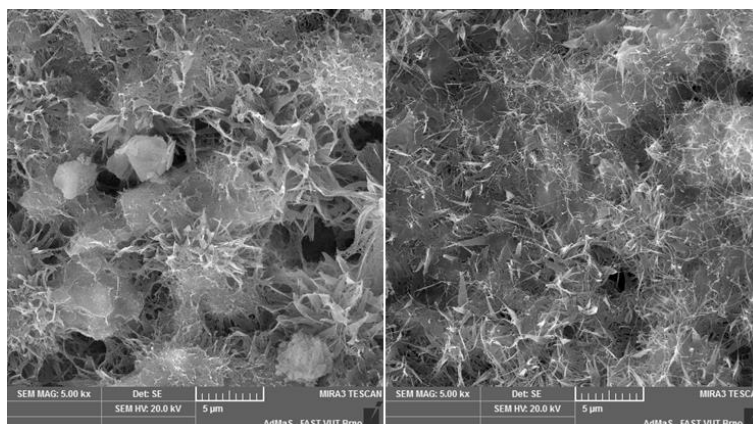
Na Obrázek 54 můžeme vidět vzniklý tobermorit v referenčním vzorku. Tobermorit zde tvoří hustou strukturu a jehlicovité krystaly jsou do sebe zaklenuté. Na snímku lze také vidět amorfni kalciumhydrogensilikátové fáze, která nestihla vykrystalizovat na tobermorit.



Obrázek 55 A) vlevo – vzorek snímku SEM s příměsí 50 % BA při izotermické výdrží 7 hodin, b) vpravo – vzorek snímku SEM s příměsí 50 % BA při izotermické výdrží 12 hodin

Mikrostruktura vzorku s příměsí škváry (BA) je při 7hodinové m režimu autoklávování tvořena převážně nekrytalickými kalciumhydrogensilikátovými fázemi. Na druhém snímku vzorku

autoklávovaném při 12hodinové m režimu, je již tobermorit vykrystalizovaný z těchto amorfních kalciumhydrogensilikátovými fází, jak je vidět na Obrázek 55.



Obrázek 56 A) vlevo – vzorek obrázku SEM s 50 % SKLA přimíchaného po 7 hodinách izotermické výdrže, b) vpravo – vzorek obrázku SEM s 50 % přimíchaného SKLA po 12 hodinách izotermické výdrže

Na levém snímku vzorku s 50% příměsí skla při 7hodinové m režimu autoklávování. Ize vidět pouze kalciumhydrogensilikátové fáze bez přítomnosti tobermoritu jak lze vidět na Obrázek 56. Na pravém snímku vzorku autoklavovaného při 12hodinové výdrži již lze vidět osamocené krystaly tobermoritu. Na snímku stále převládá amorfní kalciumhydrogensilikátová fáze.

Příměs fluidních úletových a ložových popílků lze využít do 10 %. Při této příměsi FBCB jsou pevnosti vzorků stejné jako u referenčního vzorku a u příměsi FBC klesly pouze o 10 % při 7hodinové m režimu autoklávování. Při vyšších příměsích se již tobermorit hůře krystalizuje, to je pravděpodobně způsobeno vyšší reaktivitou oxidu křemičitého, který nemá dostatek hydroxidu vápenatého pro reakci. S hůře vykrystalizovaným tobermoritem v těchto vzorcích souvisí nízké pevnosti vzorků, které se snížily až o 75 % oproti referenčnímu vzorku. Při 10% obsahu FBC a FBCB ve vzorcích je podporován vznik tobermoritu. FBC a FBCB jsou tvořeny hlinitokřemičitými porézními zrny, která jsou amorfní. Z toho důvodu jsou tyto popílků velmi reaktivní s hydroxidem vápenatým při hydrotermálních podmínkách za vzniku tobermoritu. Ve fluidních popílcích se také vyskytuje vyšší množství oxidu hlinitého, který podporuje vznik tobermoritu.

Obsah příměsí skla v pórobetonovém vzorku zvyšuje pevnosti v tlaku při 7hodinové m režimu autoklávování. Příměs skla lze využít až do 30 %, kdy se při této příměsí pevnost rovná pevnosti referenčnímu vzorku. 10% příměs skla zvyšuje výsledné pevnosti více jak o 30 % i přes špatnou krystalizaci tobermoritu. Při delším autoklávování lze pozorovat lépe vykrystalizovaný tobermorit ale pevnostní vzorků klesly oproti kratšímu autoklávování. Bude to způsobeno vnitřním napětím ve vzorcích a vznikem mikrotrhlin. Při vyšších příměsích a delším autoklávování klesá pevnost v tlaku vzorků až o 50 %. Pokles pevností způsobilo vnitřní napětí ve vzorcích a také horší krystalizace tobermoritu. Tvorbu tobermoritu ve vzorcích ovlivňuje

obsah oxidu sodného, který je ve skle zastoupen (12,5 % hm.). Oxid sodný může narušit rozpouštění a další reakce hydroxidu vápenatého a tím zamezit tvorbě tobermoritu. Snímky z elektronového mikroskopu toto tvrzení potvrdily.

10% příměs BA pozitivně ovlivnila pevnosti vzorků při kratší 7hodinové m režimu autoklávování. Stejně jak u ostatních vzorků klesají pevnosti při delším autoklávování i přes lépe vykrystalizovaný tobermorit ve vzorku. Snímky z mikroskopu potvrdili pozitivní vliv delšího autoklávování na mikrostrukturu vzorku.

8.5 Závěr

Fluidní popílek (FBC) a ložový popel (FBCB) podporují tvorbu tobermoritu do 10% příměsi. Při této příměsi pevnosti vzorků dosáhli referenčních pevností. Škvára ze spalování komunálního odpadu (BA) lze využít jako příměs do 10 %, kdy se zvýšila pevnost o 10 %.

Ze zkoušených režimů autoklávování byl vhodnější kratší 7hodinový režim. Při kratším autoklávování dosáhly všechny vzorky s příměsí druhotných surovin vyšších pevností. Předpokládá se, že hlavní důvod byl ve vytvoření napětí uvnitř vzorků a vzniku mikrotrhlin. Naopak u všech vzorků při delším autoklávování se lépe vykrystalizoval tobermorit.

Nejvyšších hodnot mechanických vlastností dosáhl vzorek s příměsí skla. Při 10% příměsi dosáhl vzorek o 33 % vyšší pevnost v tlaku než referenční vzorek. Stanovený maximální obsah příměsi skla je 30 %, při vyšší příměsi již mechanické vlastnosti klesají.

Shrnutí využitelnosti druhotných surovin v technologii výroby pískového pórobetonu při 7hodinové m autoklávovacím režimu:

- Recyklované sklo (GLASS) lze využít až do 30 % jako příměs se zachováním pevnosti v tlaku a do 10 % se zvýšením pevnosti v tlaku.
- Fluidní popílek (FBC) a ložový popel (FBCB) lze využít do 10 % jako příměs se zachováním pevnosti v tlaku.
- Škvára ze spalování komunálního odpadu (BA) lze využít do 10 % jako příměs se zvýšením pevnosti v tlaku.

9 SUBSTITUCE KŘEMIČITÉHO PÍSKU DRUHOTNOU SUROVINOU – PÍSEK S VODNÍM SKLEM, ŠAMOTOVÉ VALOUNKY, VYZDÍVKA SILICA, PÁNVOVÁ STRUSKA

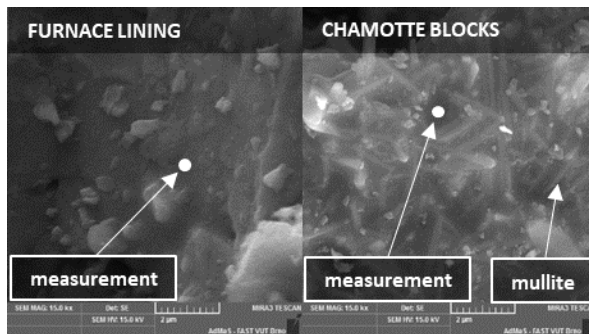
Tato práce je zaměřena na využití odpadů ze slévárenského průmyslu, křemičitého písku s vodním sklem, vyzdívky tavících agregátů, zbytků šamotových tvárnic a pánvové strusky. Křemenný písek byl nahrazen druhotnými surovinami v množství 10 % a 30 %. Vzorky byly autoklávovány v laboratorním autoklávu po dobu 7 hodin izotermické výdrže při 190 °C a tlaku nasycené vodní páry 1,4 MPa. Na vyrobených vzorcích byly stanoveny fyzikálně-mechanické parametry a byla provedena mikrostrukturní analýza. Mikrostrukturní analýza byla provedena pomocí XRD analýzy a SEM mikroskopie.

Tabulka 8 Chemické složení vstupních surovin

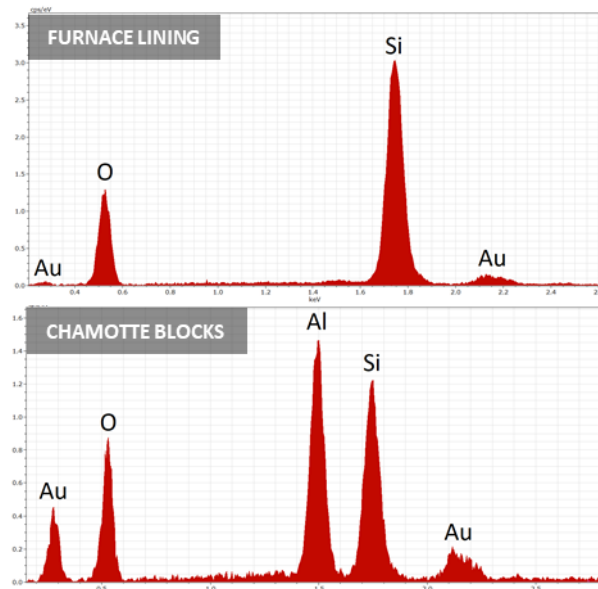
| Oxidy | Chemické složení [% hm.] | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|
| | SiO ₂ | SO ₄ ⁽²⁻⁾ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | Na ₂ O |
| Křemičitý písek | 92,9 | 0,02 | 2,5 | 0,23 | 0,84 | 1,53 | 0,16 | 0,70 |
| Cement | 19,6 | 2,66 | 5,4 | 64,25 | 3,06 | 3,32 | 2,02 | 0,36 |
| Vápno | - | 0,07 | - | 95,62 | - | - | 0,79 | - |
| Slévárenský písek (Foundry sand) | 82,7 | 0,10 | 1,5 | 0,30 | 2,63 | 0,45 | 0,52 | 0,23 |
| Vyzdívka silica (Furnace lining) | 56,1 | 0,17 | 32,4 | 0,39 | 2,38 | 1,14 | 0,26 | 0,11 |
| Šamotové valounky (Chamotte blocks) | 63,8 | 0,14 | 23,2 | 1,18 | 1,66 | 0,94 | 0,33 | 0,24 |
| Pánvová struska (Ladle slag) | 15,8 | <0,10 | 13,4 | 30,70 | 2,20 | 0,23 | 5,77 | 0,19 |

Jako druhotné suroviny pro náhradu křemičitého písku jsou zkoušeny odpady z metalurgického průmyslu. Slévárenský písek s vodním sklem (Písek s VS, Foundry sand), původně pojený 4 % sodného vodního skla a obsahuje až 82 % oxidu křemičitého. Oproti křemičitému písku obsahuje více síranů a oxidu železitého, ale naopak má menší podíl alkálií. Zbytky šamotových bloků (chamotte blocks) obsahují okolo 64 % oxidu křemičitého a 23 % oxidu hlinitého. Tyto dva oxidy mají pozitivní vliv na krystalizaci tobermoritu. Vyzdívka silica (furnance lining) obsahuje 56 % oxidu křemičitého a vysoký obsah oxidu hlinitého (32 %). Tyto dva oxidy mají pozitivní vliv na krystalizaci tobermoritu [71], [72]. V tomto případě se však může jednat o oxid hlinitý ve formě mullitu, který se vyskytuje v žáruvzdorných materiálech. Mullit je za hydrotermálních podmínek nereaktivní a nemá tedy žádný vliv na tvorbu tobermoritu. Z tohoto důvodu se pomocí skenovacího elektronového mikroskopu na materiálech provádí elementární analýza výskytu reaktivní fáze skla. Elementární analýza se provádí pomocí elektronového disperzního spektrometru. Elektronový disperzní spektrometr

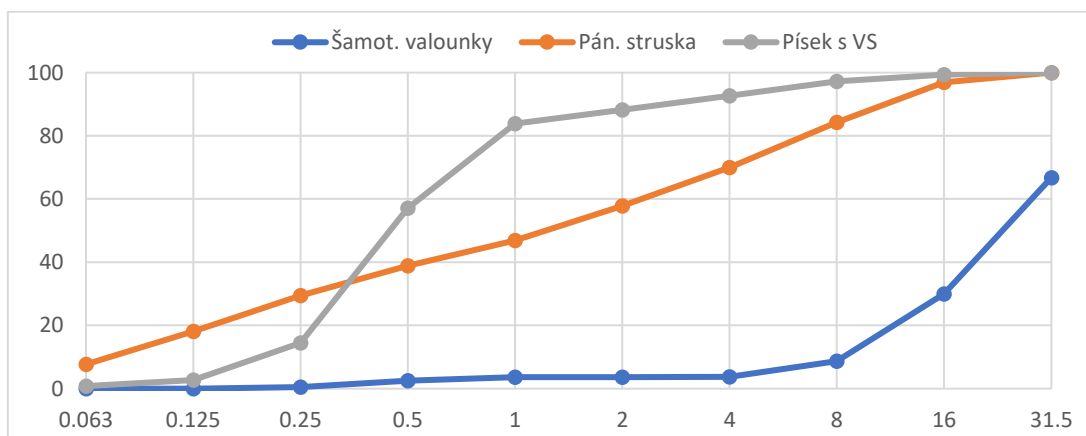
se provádí současně ve skenovacím elektronovém mikroskopu a postup měření je stejný. Mullit je vidět na šamotových blocích na Obrázek 57. Obrázek 57 také ukazuje místo měření pro elementární analýzu. Z výsledků elementární analýzy je zřejmé, že aktivní oxid hlinitý je obsažen pouze v šamotových blocích (Obrázek 58). Zlato je obsaženo ve vzorcích z přípravy vzorků pro analýzu.



Obrázek 57 SEM snímky druhotných surovin



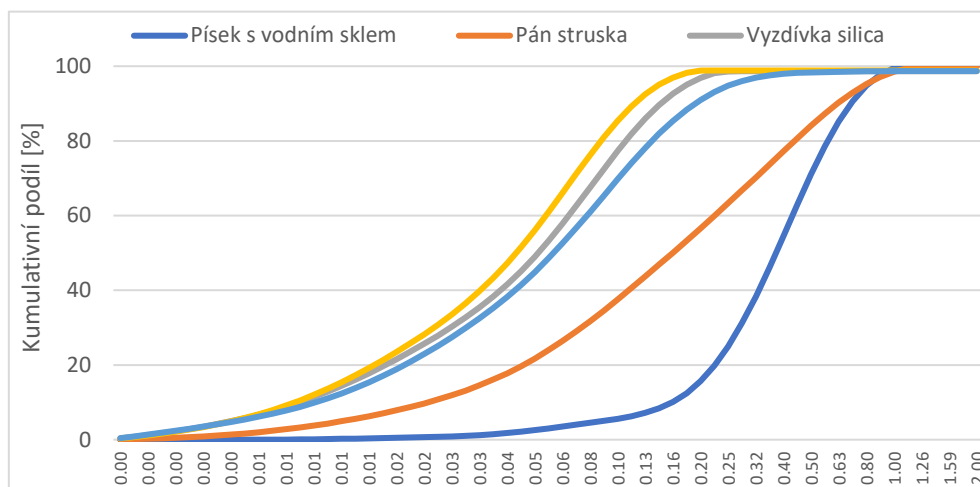
Obrázek 58 Elementární analýza vyzdívky Silica a šamotových bloků



Obrázek 59 Znitost druhotných surovin a křemenného písku před mletím

V grafu lze vidět sítový rozbor druhotných surovin. Vyzdívka silica (Furnance lining) je frakce větší jak 64 mm proto se u ní neprováděl sítový rozbor. Nejjemnější druhotná surovina je pánvová struska (ladle slag). Obsahuje 40 % zrn do 0,5 mm. Zrna jsou rovnoměrně zastoupena na všech jemných sítích. Pro ekonomiku úsporu bylo navrženo pouze prosýt materiálu přes síto 0,5 mm. Ostatní druhotné suroviny nemají vhodný měrný povrch pro využití v technologii výroby pórobetonu, a proto je nutné je zdrobnit. Frakce hrubší než 4 mm se nejdříve drtili na čelistovém drtiči. Mletí surovin probíhalo v kulovém mlýně rychlostí 50 ot/min na požadovaný

měrný povrch (280 ± 25) m^2/kg . Daný měrný povrch byl stanoven na základě jemnosti primárního křemičitého písku.



Obrázek 60 Zrnitost druhotných surovin a křemenného písku po mletí

Na Obrázek 60 lze vidět zrnitost materiálů po pomletí v kulovém mlýnu a u pánvové strusky (Ladle slag) po prosetí. Pánvová struska (Ladle slag) a slévárenský písek s vodním sklem (foundry sand) obsahují vyšší zastoupení hrubých podílů nad 0,16 mm. Tyto hrubé podíly nejsou zastoupeny u šamotových valounků (chamotte blocks) a vyzdívky silica (furnance lining). Při vyšších podílech jemných zrn se zvyšuje krystalizace tobermoritu a s tím spojené pevnosti. Křivku křemičitého písku, který je brán jako referenční, kopírují mleté šamotové valounky (chamotte blocks) a vyzdívka silica (furnance lining).

Tabulka 9 Fyzikální vlastnosti

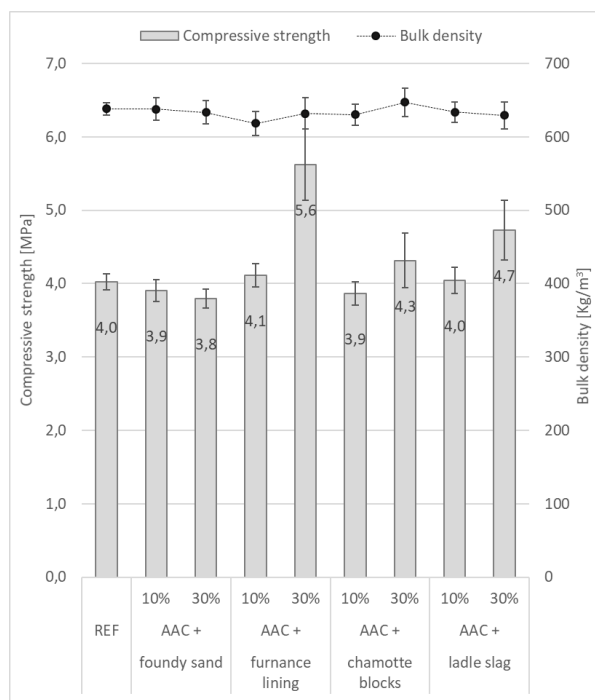
| Vlastnosti | Měrná hmotnost [g/cm^3] | Měrný povrch [cm^2/g] | Nasákavost [% hm.] |
|----------------------|---|---|--------------------|
| Křemičitý písek | 2,74 | 2820 | 31 |
| Písek s vodním sklem | 2,86 | 2500 | 29 |
| Šamotové valounky | 2,73 | 3050 | 36 |
| Vyzdívka silica | 2,75 | 3020 | 33 |
| Pánvová struska | 2,92 | 2580 | 37 |

Pro míchání pórobetonu byl zvolen konstantní vodní součinitel 0,55 pro všechny receptury. Z důvodu obdobné nasákavosti druhotných surovin a křemičitého písku dosáhli připravené receptury stejného rozlití 21 cm.

Množství druhotné suroviny bylo stanoveno jako 10 % a 30 % náhrada za křemičitý písek. Příprava vzorků se odvíjela od podmínek ve výrobním závodě a respektuje technologický postup mísení, časy mísení, otáčky míchačky a teploty kalů. Autoklávování probíhalo v laboratorním autoklávu v prostředí nasycené vodní páry o tlaku 1,4 MPa, což odpovídá 190 °C. Izotermická výdrž byla po 7 hodin.

9.1 Fyzikálně mechanické vlastnosti

Pevnost vzorků závisí na fyzikálně mechanických vlastnostech a mikrostruktuře vzorku. Mikrostruktura bude popsána v následující kapitole. Z fyzikálně mechanických vlastností je důležitá vhodná distribuce pórů, pevnost mezipórových stěn a objemová hmotnost. Zkoušky fyzikálně mechanických vlastností byly provedeny podle normy a výsledky jsou uvedeny na Obrázek 61.



Obrázek 61 Pevnost v tlaku a objemová hmotnost vzorků s příměsí slévárenského písku, vyzdívkou Silica, šamotových bloků a pánvové strusky

Všechny vzorky dosáhly objemové hmotnosti (630 ± 20) kg/m³. Použité druhotné suroviny nemají významný vliv na nakypření směsi (jak bude vysvětleno v kapitole distribuce pórů). Referenční vzorek odpovídá označení třídy P4-650, tzn. že dosáhl pevnosti v tlaku minimálně 4 MPa a objemové hmotnosti maximálně 650 kg/m³. Vzorky s 10% a 30% náhradou slévárenským pískem (foundry sand) (FS10, FS30) dosáhly pevností 3,9 MPa a 3,8 MPa. Při 10% i 30% náhradě slévárenského písku (foundry sand) za křemičitý písek se u vzorků mírně snižuje pevnost v tlaku o 3 % a 6 %. Snížení pevností zapříčinil nižší měrný povrch slévárenského písku (foundry sand) než křemičitého písku, jak dokládají studie. Z výsledků lze usuzovat, že slévárenský písek (foundry sand) obsahuje větší počet hrubších zrn než křemičitý písek. Slévárenský písek (foundry sand) má stejné mineralogické i chemické složení jako křemičitý písek, proto se dá předpokládat, že náhrada za křemičitý písek by byla možná i ve vyšším množství bez změny fyzikálních vlastností při zachování stejné jemnosti

Vzorek s 10% náhradou vyzdívkou silica (furnance lining) (FL10) dosáhl o 2 % nižší pevnost v tlaku než referenční vzorek. Při vyšší 30% náhradě vyzdívkou silica (furnance lining) již stoupá

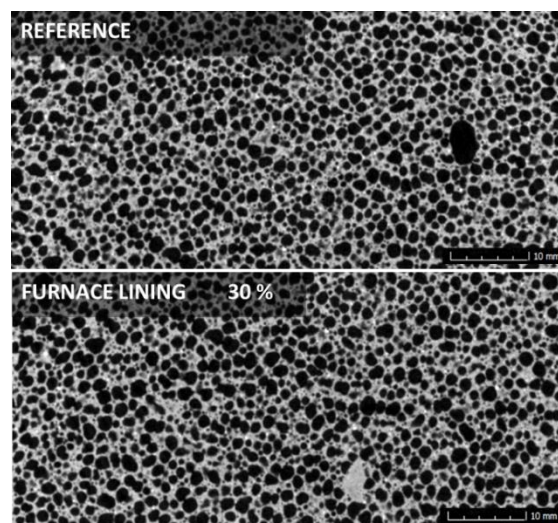
pevnost vzorku (FL30) o 40 %. Furnance lining obsahuje vysoký obsah oxidu křemičitého a hlinitého (tzn. Hlinitokřemičitany), a proto lze pozorovat výrazné zvýšení pevností u vzorků, protože hlinitokřemičitany jsou vysoce reaktivní. Z důvodu vysokého obsahu oxidu hlinitého vzniká ve vzorku tobermorit rychleji, protože Al ionty se vážou do krystalové mřížky tobermoritu snadněji než Si ionty a vzniká tak Al substituovaný tobermorit.

Vzorek s 10% náhradou šamotovými valounky (chamotte blocks) dosáhl o 4 % nižších pevností než referenční vzorek. Při 30% náhradě šamotovými valounky (chamotte blocks) již vzorek dosahuje o 7 % vyšší pevnosti. Šamotové valounky (chamotte blocks) stejně jako vzorek s vyzdívkou silica (furnance lining) obsahuje reaktivní hlinitokřemičitany a tím můžeme pozorovat u vzorku zvýšení pevností.

Při 10% náhradě křemičitého písku pánvovou struskou (ladle slag) se pevnost nezměnila oproti referenčnímu vzorku. Vzorek s 30 % náhradou pánvovou struskou (ladle slag) dosáhl o 10% vyšších pevností než referenční vzorek. Zvýšení pevností nastalo díky obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v pánvové strusce (ladle slag). Ve vzorcích má oxid křemičitý funkci plniva i pojiva. Při hydrotermálních podmínkách se oxid křemičitý zapojuje do reakce s hydroxidem vápenatým za vzniku tobermoritu, který slouží jako pojivová složka společně s CSH gely. Nezareagovaný zbytek oxidu křemičitého plní funkci plniva. Vzorek s 30% náhradou pánvovou struskou (ladle slag) má oproti ostatním vzorkům vyšší poměr C/S a oxid křemičitý mohl reagovat ve větší míře.

9.2 Distribuce pórů

Pro ilustraci jsou uvedeny snímky z počítačového tomografu, kde na Obrázek 62 lze vidět referenční vzorek a na snímku 2 vzorek s 30 % vyzdívky silica (furnance lining).



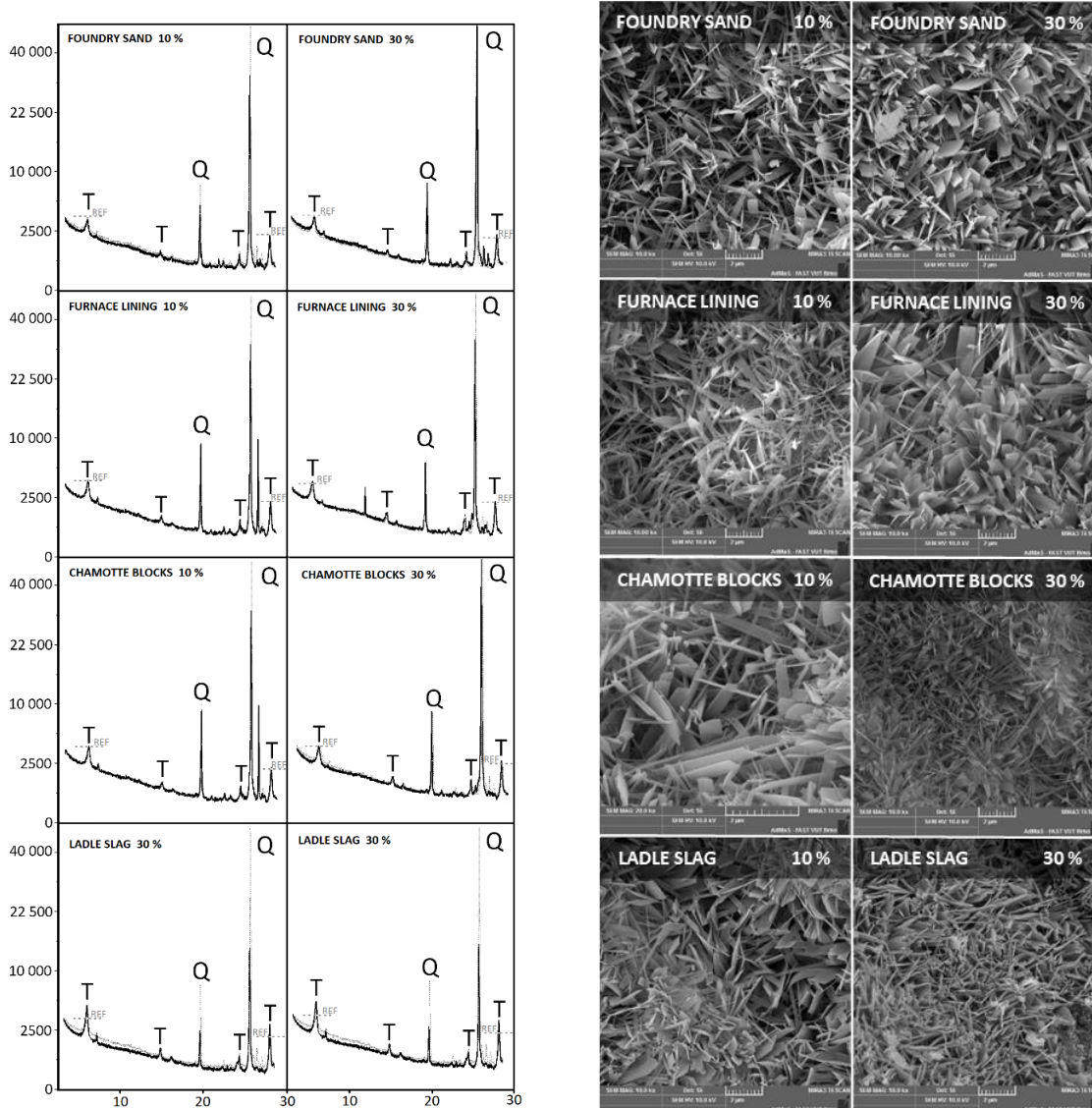
Obrázek 62 Rozložení pórů referenčního vzorku a vzorku s 30% příměsí vyzdívky silica

Rozložení pórů je u obou snímků stejné a velikost pórů se pohybuje od 0,1-1 mm. Stejných parametrů dosáhly také ostatní vzorky. Tvorba pórové struktury probíhá při nakypřování

hmoty a má na ni vliv mnoho vnitřních a vnějších činitelů. Vliv vnějších činitelů je v tomto případě minimální z důvodu dodržení stejného technologického postupu přípravy. Ve stádiu zrání, křemičitý písek tvoří pevnou kostru a pojivovou funkci plní vápno a cement. Vnitřní činitele se lišili pouze v náhradě křemičitého písku za druhotnou surovinu. Mezi vnitřní činitele patří i množství záměsové vody. Vzhledem k tomu, že mají použité druhotné suroviny stejnou nasákavost jako křemičitý písek, zůstalo množství vody konstantní. U všech vzorků se se zároveň zachovala stejná konzistence, a proto byla pórová struktura u všech vzorků stejná.

9.3 Mikrostruktura

Jak ukázali studie, mikrostruktura vzorků má vliv na mechanické pevnosti vzorků. Hlavní je krystalizace tobermoritu, jeho množství ve vzorku a jeho tvar. Studium vzniku tobermoritu bylo provedeno pomocí XRD a SEM analýzy.



Obrázek 63 Rentgenové a SEM snímky vzorků s 10% a 30% příměsí písku jako druhotných surovin (černá křivka) a referenčního vzorku (šedá křivka), vrchol intenzity tobermoritu referenčního vzorku je vyznačen šedou čarou

XRD snímky ukazují u všech vzorků shodnou intenzitu difrakční čáry tobermoritu (Obrázek 63). Intenzita tohoto minerálu byla odlišná pouze u vzorku s pánvovou struskou. Ve vzorku s pánvovou struskou má tobermorit nejvyšší difrakční čáru a křemen má nejnižší difrakční čáru ze všech ostatních vzorků. To potvrzuje tvrzení, že křemen mohl více reagovat s vyšším hydroxidem vápenatým za vzniku dobře krystalického tobermoritu. Ve vzorcích je také přítomen albit, což je inertní jílový minerál.

Vzorek se slévárenským pískem (foundry sand) (první řádek) obsahuje intenzitou i tvarem stejné krystaly tobermoritu jako v referenčním vzorku. Při vyšší náhradě zůstává krystalizace tobermoritu nezměněna. Tyto výsledky potvrzují předpoklad, že náhrada křemičitého písku slévárenským pískem (foundry sand) je možná i ve větším množství. V obou vzorcích lze pozorovat výskyt nekystalických CSH fází.

Vzorek s 10% náhradou vyzdívkou silica (furnance lining) (druhý řádek) obsahuje plate-like tobermorit. Tento tvar tobermoritu se vyskytuje i u referenčního vzorku a odpovídá tak stejným pevnostem. Krystaly tobermoritu se vytvořily v celé struktuře. Na snímku lze také vidět zrno křemene a CSH gel. Při 30% náhradě vyzdívkou silica (furnance lining) již můžeme vidět tobermorit, který má krystal tobermoritu delší a tenčí než krystaly obsažené v referenčním vzorku. Změnu tvaru tobermoritu zapříčinil vysoký obsah oxidu hlinitého ve vyzdívce silica (furnance lining). Studie prokázali vliv oxidu hlinitého na průběh tvorby tobermoritu. Al – substituovaný tobermorit je tvořen dlouhými řetězci.

XRD analýza ukázala změnu intenzity píky křemene ve vzorku s vyzdívkou silica (furnance lining) oproti referenčnímu vzorku. Píky křemenu mají nižší intenzitu a předpokládá se tedy, že se křemen zapojil do reakce ve vyšší míře než v referenčním vzorku.

Vzorek s 10% a 30% náhradou šamotovými valounky (chamotte blocks) (třetí řádek) obsahuje krystaly tobermoritu, které jsou ve srovnání s referenčním vzorkem tenčí. Změnu tvaru tobermoritu zapříčinil vysoký obsah oxidu hlinitého v šamotových valouncích (chamotte blocks), jak bylo vysvětleno u vzorku s náhradou vyzdívkou silica (furnance lining). Tvar tobermoritu u vzorků s šamotovými valounky (chamotte blocks) odpovídá srovnatelným pevnostem a u 30% náhrady vyšším pevnostem než u referenčního vzorku. Na snímcích lze také pozorovat CSH gel, ze kterého je vykrystalizovaný tobermorit.

Ve vzorku s pánvovou struskou (ladle slag) (čtvrtý řádek) se oproti ostatním zvýšila intenzita píky tobermoritu. Dále vzorek obsahoval portlandit. Portlandit je ve vzorku obsažen z důvodu vysokého obsahu oxidu vápenatého. První snímek zobrazuje vzorek s 10% náhradou pánvovou struskou (ladle slag). Na snímku lze vidět změnu tvaru tobermoritu oproti tobermoritu v referenčním vzorku. Krystaly tobermoritu jsou kratší, zaklenuté do sebe a tvoří tak pevnou pojivovou fázi mezi zrny křemene. Při 30% náhradě pánvovou struskou (ladle slag) se vytváří dobře krystalizovaný tobermorit. Oproti 10% náhradě jsou krystaly větší a tvoří se ve větší míře

jak u referenčního vzorku. Je to způsobeno obsahem hydroxidu vápenatého, jak bylo vysvětleno v kapitole fyzikálně mechanických vlastností.

9.4 Závěr

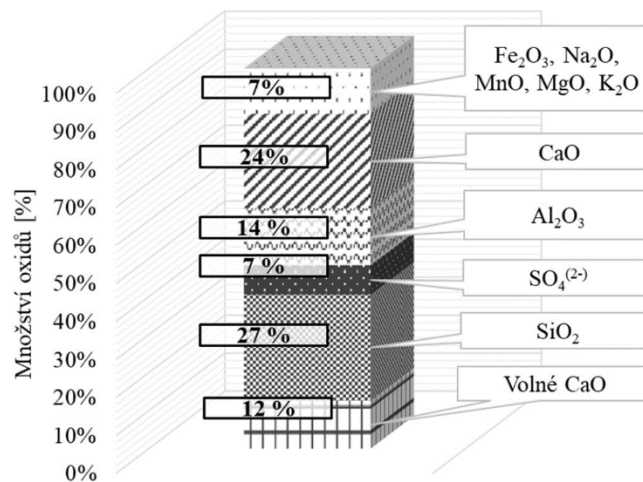
Na základě provedených analýz lze říct, že všechny použité druhotné suroviny z metalurgického průmyslu mají pozitivní vliv na fyzikálně mechanické vlastnosti vzorků a jeho mikrostrukturu.

- Vyzdívka silica (furnance lining) zvyšuje pevnost vzorků až o 40 %, z důvodu vysokého obsahu oxidu hlinitého, který má pozitivní vliv na mikrostrukturu vzorku.
- Pánvová struska (ladle slag) zvyšuje pevnost vzorku až do 30% náhrady.
- Slévárenský písek (foundry sand) má neutrální vliv na pevnosti a mikrostrukturu vzorku a předpokládá se, že jeho náhrada za křemičitý písek je možná ve vyšším množství než 30 %.
- Náhrada šamotovými valounky (chamotte blocks) za křemičitý písek má pozitivní vliv na pevnosti vzorků, z důvodu vysokého obsahu oxidu hlinitého v surovině.
- Druhotné suroviny z metalurgického průmyslu mají podobnou nasákavost, a proto nemají vliv na distribuci pórů.

Z práce je patrné, že využití druhotných surovin v technologii pískového pórobetonu má velký potenciál.

10 SUBSTITUCE POJIV FLUIDNÍM POPÍLKEM

Výzkum je zaměřen na vliv substituce vápna pomocí fluidního úletového popílku. Na popílku byla provedena chemická analýza. Výsledky jsou na Obrázek 64. Fluidní úletový popílek byl vybrán s ohledem na vysoký obsah volného vápna, které je nezbytné pro průběh hydrotermálních reakcí. Mineralogické složení fluidního popílku je anhydrid, křemen, kalcit a vápno.



Obrázek 64 Chemické složení fluidního úletového popílku

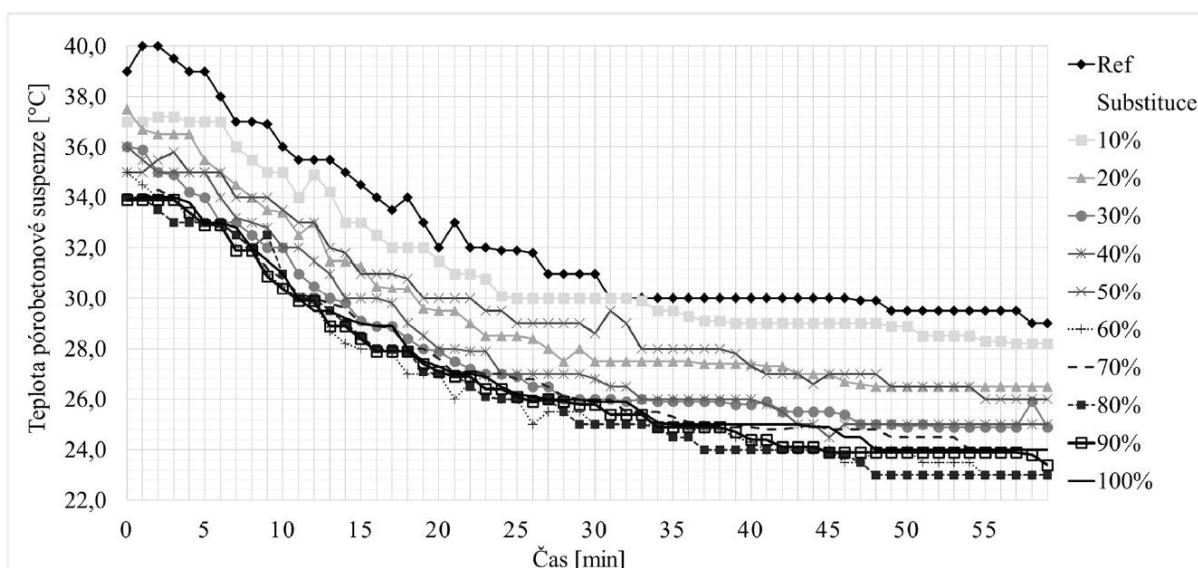
Pórobetonové vzorky byly vyrobeny o velikosti 100 × 100 × 100 mm. Surovinová směs se skládá z 5 % vápna, 8 % cementu, 52 % křemičitého písku, 0,05 % hliníkového prášku a 2 % energosádrovce. Množství vody bylo konstantní a vodní součinitel byl nastaven na 0,52. Fluidní popílek představuje náhradu suché pojivové složky (cement, vápno) v rozmezí 10–100 %.

Vápno, cement a fluidní úletový popílek byly za sucha homogenizovány. Z hliníkového prášku a odmašťovací přísady byla vytvořena suspenze. Dalším krokem byla výroba sádrovcovo-pískové suspenze o teplotě (40 ± 1) °C. Do sádrovcovo-pískové suspenze byla přidána suchá směs a následně hliníková suspenze. Směs byla nalita do forem a po 24 hodinách se vzorky odformovaly. Vzorky byly autoklávovány v laboratorním autoklávu v prostředí nasycené vodní páry. Doba hydrotermální výdrž byla stanovena na 7 hodin a teplota na 190 °C.

10.1 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

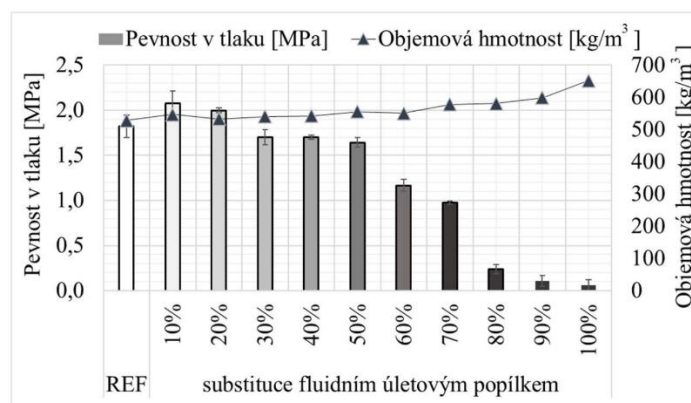
Z fyzikálně mechanických vlastností byla analyzována teplota čerstvé směsi v průběhu 60 minut, pevnost v tlaku a objemová hmotnost. V grafu (Obrázek 66) lze vidět průběh teploty směsí při substituci fluidního popílku (FBCFA). Referenční vzorek dosahuje nejvyšší teploty směsi. Je to způsobeno nejvyšším obsahem volného vápna, které při smísení s vodou vyvolána

exotermní reakci. Při vyšší substituci fluidním úletovým popílkem klesá počáteční i konečná teplota směsi. Lze tedy říci, že teplota směsi je závislá na množství obsahu fluidního popílku.



Obrázek 65 Průběh teplot pórobetonové suspenze při substituci pojivové složky fluidním úletovým popílkem

Při hodnocení pevností v tlaku se očekává pokles pevností se zvyšujícím se obsahu fluidního popílku. [36][34][9]



Obrázek 66 Pevnost v tlaku a objemová hmotnost vzorků s 10–100 % substitucí pojivové složky fluidním úletovým popílkem.

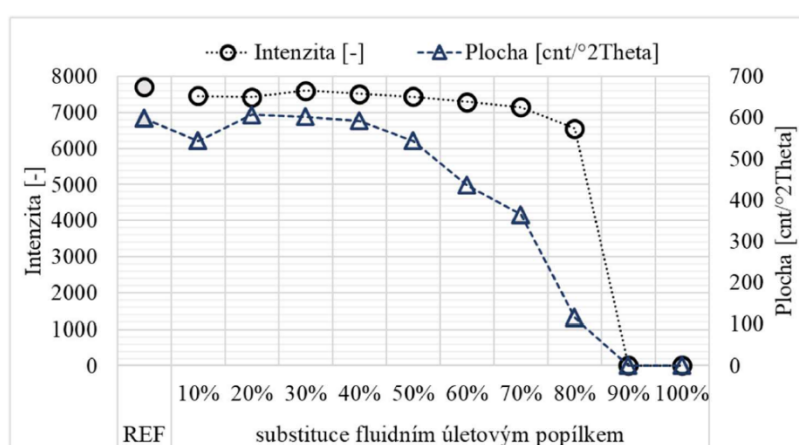
Pevnost v tlaku vzorků je nejvyšší při 10% substituci pojiv fluidním popílkem. Při vzrůstající substituci pevnost lehce klesá. Vzorek s 30% substitucí dosahuje nižších pevností než referenční vzorek. Pozvolné klesání pevností pokračuje až do 50% substituce. Do této hranice lze říci, že vzorek ztrácí minimálně na své pevnosti a je to tedy hranice maximálního využití. Do 50 % je schopen fluidní popílek nahradit cement a vápno díky svým pucočným vlastnostem. Tato hranice je překvapivě vysoká. Do této hranice se předpokládá vznik krystalickým CSH fází souběžně se vznikem amorfních SCH fází, které plní funkci pojivové

matrice zrn křemičitého písku. Nad 50 % již pevnost razantně klesá a při 100 % je téměř nulová. Nad 50 % se tedy již nepřepokládá vznik krystalických CSH fází. Objemová hmotnost vzorků i přes snižující se pevnosti stoupá. Tento trend poukazuje na vyšší objemovou hmotnost nekystalických CSH fází vzniklých za přítomnosti fluidního popílku. [9]

10.2 Mikrostruktura

Mikrostruktura vzorku byla sledována pomocí SEM/EDX, XRD analýzy. Kvalita krystalických fází významně ovlivňuje fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonu. [10]

XRD analýza byla vyhodnocena z pohledu intenzity difrakční linie tobermoritu a jeho plochy pod difrakční linií.



Obrázek 67 Intenzita difrakční linie tobermoritu a plocha pod difrakční linií vzorků se substitucí pojivové složky fluidním úletovým popínkem.

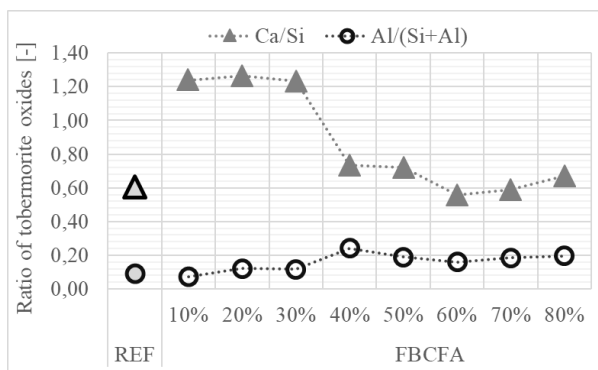
Intenzita této linie je konstantní do 40% substituce pojiv fluidním popínkem a do 80% substituce pouze mírně klesá. Z těchto výsledků vyplývá, že fluidní popílek neovlivňuje krystalizaci tobermoritu. Tento výsledek je překvapivý s ohledem na klesající pevnosti vzorků a neprokazuje tedy závislost na fyzikálně mechanických vlastnostech.

Naopak area difrakční linie tobermoritu koreluje s výsledky pevností v tlaku. Do 50% substituce pojiv fluidním popínkem můžeme pozorovat stejné nebo mírně snížené množství tobermoritu ve vzorku ale od 50 % již množství tobermoritu razantně klesá. Při 90 % a 100 % se již tobermorit ve vzorku nevyskytuje. Z dosažených výsledků je tedy patrné, že důležitým ukazatelem kvality pórobetonu je množství tobermoritu.

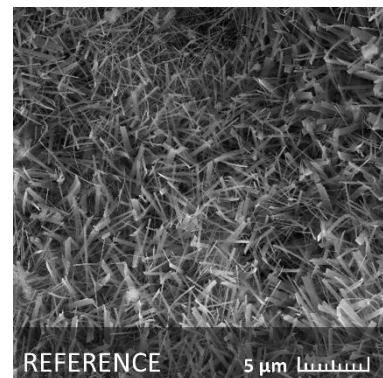
Množství tobermoritu, jak již byla napsáno, je do 50 % téměř konstantní. Z hlediska konverze amorfních SCH na krystalické CSH se však mění vstupní podmínky. Snížení obsahu oxidu vápenatého predikuje snížení tvorby krystalických fází. Fluidní popílek musí tedy dostatečně nahrazovat jak vápennou složku v podobě hydroxidu vápenatého, tak cementovou složku v podobě slínku. Obsah hydroxidu vápenatého ve fluidním popínku se pohybuje v rozmezí 14-

38 %. Z hlediska hydrotermální reakce je tedy takovéto množství dostatečné pro tvorbu SCH fází. Cementovou složku fluidního popílku může zastoupit díky své pucolánové aktivitě.

Na krystalech tobermoritu bylo provedeno povrchové prvkové měření. Hlavní dva ukazatele jsou molární poměry Ca/Si a Al/(Si+Al). Při zvyšování příměsi fluidního popílku je možné vidět snížení poměru Ca/Si. Tento výsledek koreluje s očekávaným výsledkem. Při zvyšování substituce pojiv fluidním popílkem se snižuje obsah oxidu vápenatého. Při nedostatku oxidu vápenatého při hydrotermální reakci se formují CSH fáze bohaté na křemík a snižuje se tak molární poměr Ca/Si. ([23]) Naopak molární poměr Al/(Si+Al) je při vyšší substituci vyšší. Znamená to, že při hydrotermálních podmínkách vzniká tobermorit, ve kterém jsou vázány ionty hliníku. Vzniklé fáze tedy vznikají z hydratačních produktů pucolánové reakce popílku. Výsledek je v souladu s doposud uváděnými články ([23][14][15]), které potvrzují možnost navázání hliníkových iontů do struktury tobermoritu. Články se ale zatím zabývali pouze náhradou oxidu křemičitého a tento výsledek tedy může být nápomocný pro další studie.

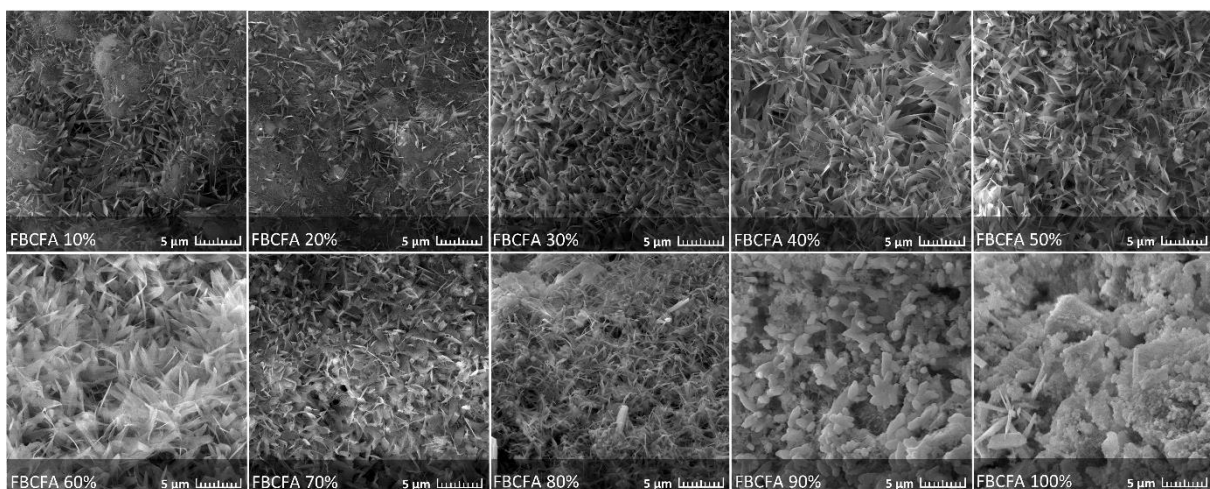


Obrázek 68 Podíly oxidů tobermoritu v závislosti na podílu FBCFA



Obrázek 69 SEM snímek referenčního vzorku

SEM snímek referenčního vzorku (Obrázek 69) obsahuje převážně jehlicovitý tobermorit.



Obrázek 70 Flokulace nezreagovaného fluidního popílku

Na SEM snímcích lze vidět že při nižších substitucích pojiv fluidním popílkem jsou tvořeny tenké tobermotity, které vystupují z nekystalických CSH fází. Tento trend lze pozorovat do 20% substituce. Při 30% se začíná tvořit lístečkovitý tobermorit. Při 30% substituci pojiv fluidním popílkem jsou tvořeny malé lístečky bez rozštěpené špičky. Při vyšších substitucích již lze pozorovat postupné rozštěpení špiček. Tento jev u pórobetonu s využitím fluidního popílku doposud nebyl popsán. Pravděpodobně rozštěpení souvisí s poklesem molárního poměru tobermoritu Ca/Si. Při 60% se vyskytuje již většina krystalů s rozštěpenými špičkami. Při 80% jsou vidět velmi dlouhé a tenké krystaly tobermoritu, což znamená že se již krystaly roztřepily. Při 90% a 100% substituci se již krystalické fáze netvoří. Lze vidět pouze flokulace nezreagovaného fluidního popílku, který obaluje zrna písku.

10.3 ZÁVĚR

Výzkum se zabýval studiem možnosti náhrady vápna a cementu pomocí fluidního úletového popílku.

Z dostupných výsledků vyplívá:

- Možnost náhrady vápna a cementu v technologii výroby pórobetonu pomocí fluidního úletového popílku je možná až do 50 %.
- Do 50% substituce pojivové složky fluidním úletovým popílkem je zachována stejná nebo mírně snížená hodnota pevnosti v tlaku oproti referenčnímu vzorku.
- Do 50% substituce pojivové složky fluidním úletovým popílkem je zachován nebo jen mírně snížen obsah tobermoritu v pórobetonu.
- S nárůstem substituce pojivové složky fluidním úletovým popílkem roste objemová hmotnost pórobetonu.
- Výsledky ukázaly vysoký potenciál využití fluidního úletového popílku v technologii výroby pórobetonu.

11 OVĚŘENÍ TECHNOLOGIE VÝROBY PÍSKOVÉHO PÓROBETONU S DRUHOTNÝMI SUROVINAMI

Testování a optimalizace technologie byly realizovány průběžně v letech 2017 až 2020 poloprovozními zkouškami v rámci jednotlivých etap projektu FV10284.

11.1 Surovinová báze

Procentuální zastoupení suchých složek v receptuře pro ověření technologie je následující:

- Vápno Čertovy schody 25 %
- Cement CEM I 52,5 N 45 %
- Fluidní popílek Poříčí 18 %
- Pórobetonová drť 12 %

Ostatní složky jsou dávkovány ve formě kalů a suspenzí v kg na odlev:

- Pískové kaly 1700 kg/odlev
- Přerostové kaly 1400–1600 kg/odlev
- Síraný 190 kg/odlev
- Hliníkový prášek 2 kg/odlev
- FOR 2000 ml/odlev

Vápno (Čertovy schody, Beroun) – jedná se o vápno čisté, vzdušné, čerstvé a nehašené. Řadí se do kategorie CL90, tedy vápno vzdušné mleté s min obsahem CaO 90 %. Vyrábí jej Vápenka Čertovy schody, která je součástí společnosti Lhoist Česká a Slovenská republika.

Cement CEM I 52,5 N (CRN Slovensko – Rohožník) – Portlandský cement CEM I 52,5 N je vyráběn a zkoušen dle ČSN EN 197-1 a EN 196. Deklarována je minimální pevnost v tlaku 60 MPa po 28 dnech a minimální počáteční pevnost 32,2 MPa po 2 dnech.

Fluidní popílek (elektrárna Poříčí) – tento popílek vzniká fluidním spalováním hnědého uhlí v elektrárně Poříčí II.

Pórobetonová drť – vzniká jako druhotná surovina při vytřídění neshodných výrobků při výstupní kontrole nebo mechanickým poškozením při skladové manipulaci. Použitá drť je výsledek dvoustupňového drcení, kdy první stupeň (Obrázek 76) zdobní nevyhovující výrobky na rozměr mezi 100-300 mm a druhý stupeň (Obrázek 77) vytvoří frakci 0-2 mm.

Pískový kal (Lhota pod Libčany) – vzniká mokřím mletím písku (Obrázek 73). Písek je dávkován v množství 14 t do mlýna, mlet cca 6 hodin na měrný povrch 2400–2500 cm²/kg a následně dávkován do šlamátorů.

Síranový kal (energósádovec elektrárny Opatovice) – vzniká mísením energósádovce s vodou na objemovou hmotnost 190 kg/m³.

Přerostové kaly – vznikají při ořezu přerostů při řezání pórobetonové hmoty na rozměry dílčích výrobků. Kaly jsou upraveny na objemovou hmotnost 1600 kg/m^3 .

Hliníkový prášek – dávkuje se ve formě suspenze. Reakcí s CaO prokypřuje čerstvou směs a vytváří póry.

FOR – plastifikační přísada pro snížení podílu vody ve směsi

11.2 Postup technologie výroby pískového pórobetonu s druhotnými surovinami

Proces kontroly vstupních surovin – Provádí se u vápna, cementu, fluidního popílku, sádrovce a písku. Na surovinách se dle platného předpisu stanovují parametry, jakou jsou: vlhkost (sádrovec, písek), chemický rozbor (popílek), alkalita (vápno, cement, popílek), ztráta žíháním (sádrovec, vápno, popílek), obsah volného CaO (popílek), Obsah celkového CaO (popílek), sypná hmotnost (popílek), Obsah SiO_2 (popílek), zrnitost (popílek, cement, písek), reaktivita (vápno), nehasitelný podíl (vápno), vydatnost (vápno).

Proces homogenizace směsi suchých složek – Dle technologického předpisu se vápno dávkuje a mísí společně s cementem, popílkem a pórobetonovou drtí. Proces homogenizace směsi probíhá pomocí dopravníkových šneků a elevátorů. Takto je zajištěná optimální homogenita. Jednotlivé složky se dávkují dle uvedené receptury. V pravidelných hodinových intervalech se sleduje alkalita vyrobené směsi.

Proces přípravy přísad a příměsí – V této fázi se upravují přerostové kaly, síranové kaly a hliníková suspenze na požadovanou konzistenci. Průběžně se měří jejich litrová hmotnost (kg/l).

Proces technologie dávkování – Dávkování vstupních surovin probíhá dle receptury do stacionární míchačky ve třech krocích:

- Voda při teplotě $75 \text{ }^\circ\text{C}$ se mísí s pískovým kalem, síranovým kalem, přerostovým kalem a plastifikátor (FOR) po dobu 90s – teplota výsledného kalu je $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Následuje přimísení směsi vápna, cementu, pórobetonové drti a fluidního popílku a 120 s míchání.
- V posledním kroku následuje intenzivní mísení (vyšší rychlost) s hliníkovým práškem po dobu 75 s.
- Tekutá kaše je následně odlita do forem o objemu $6,3 \text{ m}^3$, ošetřených odbedňovacím přípravkem. Formy se plní do 1/3 výšky (Obrázek 78). Při každém odlevu se měří rozlité kaše (Obrázek 79) a teplota odlevu (Obrázek 80). Forma s odlitou pórobetonovou kaší se přemístí do zracího prostoru, kde dochází k nárůstu hmoty („nakypření“) a zrání hmoty. Během zrání se měří výška nárůstu (Obrázek 82), teplota pórobetonové hmoty (Obrázek 81) a plastická pevnost (Obrázek 83).

Proces krájení pórobetonové hmoty – Proces krájení začíná při dosažení optimální plastické pevnosti, kdy je hmota dostatečně tuhá, aby se nezbortila. Na druhé straně je stále natolik měkká a plastická, aby bylo možné provést krájení hmoty (Obrázek 84). Po získání požadované manipulační pevnosti se pórobetonová hmota odformuje a pokračuje na krájecí linku, kde je oříznut přerost a následně krájena pórobetonová hmota na jednotlivé pórobetonové dílce. Během krájecího procesu vznikají tzv. přerostové kaly, které jsou oříznutou hmotou rozmíchanou s vodou v nádrži. V této fázi se určuje doba tuhnutí hmoty, její plastická pevnost a hustota přerostových kalů.

Proces autoklávování – Pokrájené pórobetonové dílce se přemístí na vozíky, kterými jsou následně zaváženy do autoklávu (Obrázek 85). Technologie autoklávování je rozdělena do čtyř stádií: vakuování, vzestup, výdrž a pokles. V prvním stádiu je důležité vyloučit škodlivá napětí v prvku vyplývající z rozdílu teplot mezi povrchem a jádrem prvku, která by způsobovala termické trhliny. Toho docílíme vakuováním a následným vyhříváním výrobků nasycenou parou do 100 °C. Při druhém stádiu je zvyšován v autoklávu tlak na 1,0 – 1,2 MPa, a to přiváděním čerstvé nasycené páry. Danému tlaku odpovídá teplota přibližně okolo 190 °C. Další fází je izotermní ohřev, při kterém se tlak a jemu odpovídající teplota udržují na stálé výši po dobu 6 – 8 hodin. Pára je do autoklávu přiváděna pouze v množství odpovídajícím tepelným ztrátám a dochází tu k vlastní reakci mezi SiO_2 a Ca(OH)_2 . Snižování teploty a provozního tlaku se provádí pozvolně. V opačném případě by náhlý pokles tlaku zapříčinil obrovské tlaky uvnitř pórobetonové masy, vedoucí k jejímu porušení. Pára se v tomto stádiu vypouští, resp. přepouští do jiného autoklávu. Chladnutí výrobků probíhá již za atmosférického tlaku po vyvezení z autoklávu. Celý cyklus autoklávování trvá cca 10–12 hodin. Autoklávy jsou průjezdné a vejde se do nich přibližně 70 m³ pórobetonových výrobků (Obrázek 86).

Proces balení a expedice – Po odebrání reprezentativního vzorku (Obrázek 87) pro ověření vlastností vyrobeného pórobetonu a vyřídění nevyhovujících výrobků jsou hotové pórobetonové dílce paletizovány a opatřeny fólií PORFIX.

11.3 Výsledek ověření technologie

Výsledným produktem ověřované technologie je pórobeton s následujícími parametry:

Pevnost v tlaku 2,45 MPa

Objemová hmotnost 435 kg/m³

Provedené poloprovazní testy technologie výroby pískového pórobetonu s druhotnými surovinami byly úspěšné a podařilo se vyrobit nový pórobetonový dílec třídy P2-440.

11.4 Přehled využití

Technologie výroby pórobetonu pevnostní třídy P2-440 na s druhotnými surovinami bude využita ve společnosti PORFIX CZ, a.s. Pórobetonový výrobek třídy P2-440 je možno zařadit do sortimentu jako součást stavebně konstrukčního systému obvodového zdiva nízkoenergetických budov a doplnit tak stávající sortiment o nový výrobek.

11.5 Fotodokumentace



Obrázek 71 Pneumatická doprava pro syké suroviny



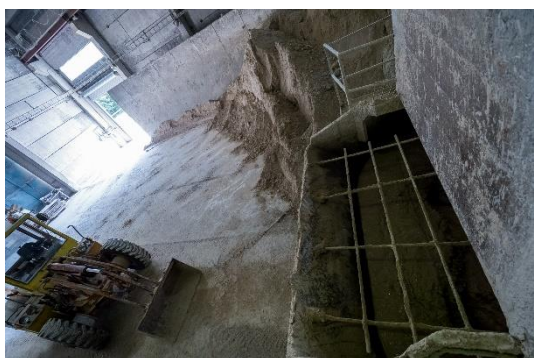
Obrázek 72 Násypka pro písek



Obrázek 73 Mletí písku na požadovaný měrný povrch



Obrázek 74 Šlamátory pro přípravu pískového kalu



Obrázek 75 Příprava síranových kalů



Obrázek 76 První stupeň drcení pórobetonové hmoty



Obrázek 77 Druhý stupeň drcení pórobetonové hmoty



Obrázek 78 Lití směsi do formy a odběr vzorku pro stanovení rozlití



Obrázek 79 Stanovení rozlití



Obrázek 80 Měření teploty odlevu



Obrázek 81 Měření teploty pórobetonové hmoty na zracím poli



Obrázek 82 Měření nárůstu pórobetonové hmoty na zracím poli



Obrázek 83 Měření plastické pevnosti pórobetonové hmoty



Obrázek 84 Pokrájená pórobetonové hmoty



Obrázek 85 Zavážení autoklávu



Obrázek 86 Vyvážení pórobetonu z autoklávu





Obrázek 87 Odběr reprezentativního výrobku



Obrázek 88 Řezání výrobku na zkušební tělesa



Obrázek 89 Měření zkušebních vzorků



Obrázek 90 Vážení zkušebních vzorků



Obrázek 91 Stanovení pevnosti v tlaku

Příspěvek autora k dané problematice

UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ

-

POPÍLKOVÝ STŘEP

12 VLIV CHARAKTERU POPÍLKU NA JEHO SLINOVÁNÍ

Příspěvek se věnuje studiu vlivu základních parametrů popílků, produkovaných v České republice, na chování během tepelného procesu. Jako rozhodující bylo označeno chemické složení, které v tomto případě udává obsahy oxidů křemíku, železa a hliníku a určuje tak bod tání celého komplexu. Je zde také poukázáno na rozdíly v chování jednotlivých popílků během tepelného procesu využitím žíhacího testu, který zobrazuje změny průřezu vzorku během žíhání.

Pokud chceme řešit vliv charakteru popílku na jeho chování během výpalu, musíme stanovit všechny relevantní vlastnosti. Jako základní vzorek popílků byli vybráni zástupci hnědouhelných popílků (vysokoteplotních) i fluidních popílků (jeden s podílem spalované biomasy) a jako speciální vzorek i jemná struska z vysokoteplotního spalování opět hnědého uhlí.

Tabulka 10 Označení zkoušených popílků

| Označení | Typ popílku |
|----------|---|
| HP1 | Hnědouhelný popílek |
| HP2 | Hnědouhelný popílek s vyšším podílem železa |
| HP3 | Hnědouhelný popílek |
| FP1 | Fluidní popílek ze spalování hnědého uhlí |
| FP2 | Fluidní popílek ze spalování hnědého uhlí a biomasy |
| HS | Struska ze spalování hnědého uhlí |

Jak je vidět, výběr je poměrně rozmanitý a dokumentuje hlavní produkci zbytků po spalování uhlí v ČR. Pro hlavní komparaci vlastností zkoušených vzorků byly vybrány chemický a mineralogický rozbor. Co se týče fyzikálně-mechanických vlastností, ty nebyly v této části hodnoceny.

Tabulka 11 Chemické složení zkoušených popílků

| | | Označení vzorků | | | | | |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------|------|-------------|-------------|------|
| | | HP1 | HP2 | HP3 | FP1 | FP2 | HS |
| Chemické složení [% hm.] | SiO ₂ | 54,6 | 47,6 | 47,7 | 42,7 | 36,9 | 45,5 |
| | Al ₂ O ₃ | 29,5 | 25 | 28,2 | 26,8 | 13,6 | 26,5 |
| | Fe ₂ O ₃ | 5,46 | 12,7 | 5,61 | 5,05 | 4,92 | 4,68 |
| | SO ₃ | 0,08 | 0,54 | 0,13 | 2,98 | 6,12 | 0,14 |
| | CaO | 1,81 | 2,29 | 1,1 | 10,2 | 20,1 | 1,89 |

Je zřejmé, že HP2 se z důvodu vyššího podílu Fe₂O₃ může při výpalu chovat odlišněji než druzí dva zástupci popílků. Fluidní popílků budou při žíhání ovlivněny vyšším podílem CaO a SO₃. FP2 kvůli nízkému podílu SiO₂ zřejmě nevytvoří pevnou strukturu. V Tabulka 12 jsou uvedeny mineralogické rozborů zkoušených vzorků. Jsou zde i teploty tání hlavních minerálů, obsažených ve vzorcích.

Tabulka 12 Mineralogické složení zkoušených popílků

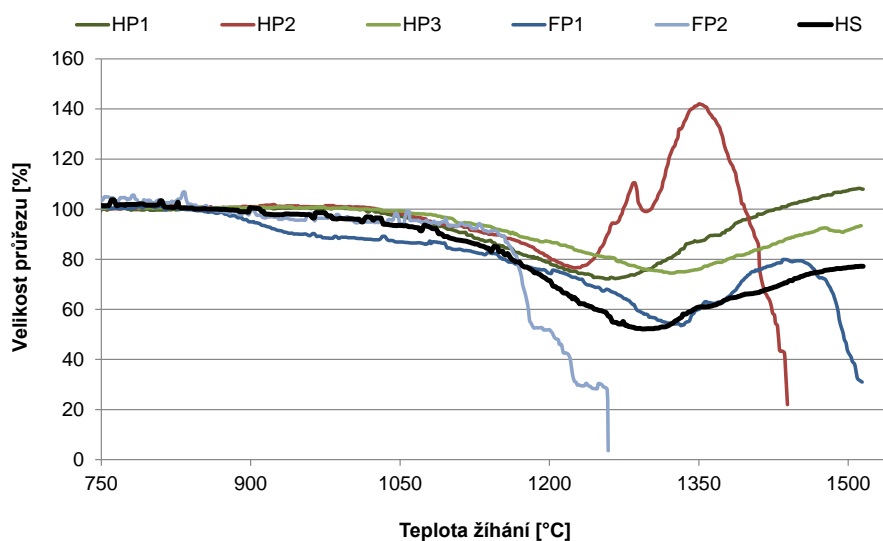
| Minerál | | Označení vzorků | | | | | |
|--------------|--|-----------------|------------|-------------|------|------|-------------|
| | | HP1 | HP2 | HP3 | FP1 | FP2 | HS |
| Křemen | SiO ₂ | 7,8 | 7,1 | 7,0 | 9,5 | 11,9 | 6,1 |
| Mullit | Al ₆ Si ₂ O ₁₃ | 32,3 | 18,2 | 39,3 | - | - | 42,5 |
| Hematit | Fe ₂ O ₃ | - | 2,3 | 1,2 | 3,3 | 4,2 | - |
| Maghemit | Fe ₂ O ₃ | 1,6 | 3,1 | 1,5 | - | - | 1,4 |
| Magnetit | Fe ₃ O ₄ | 0,2 | 0,8 | 0,1 | - | - | 0,1 |
| Anortit | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | - | 8,7 | 2,7 | - | - | - |
| Vápno | CaO | - | - | - | 3,2 | 9,2 | - |
| Kalcit | CaCO ₃ | - | - | 0,7 | 3,8 | 5,4 | - |
| Anhydrit | CaSO ₄ | - | - | - | 5,7 | 7,9 | - |
| Amorfni fáze | - | 58,1 | 56,1 | 39,5 | 63,8 | 38,3 | 49,9 |

Mineralogický rozbor ukazuje, že HP2 obsahuje větší množství minerálů s nižší teplotou tání a cca poloviční podíl mullitu, který má poměrně vysoké hodnoty tohoto parametru. Fluidní popílký nemají téměř žádné podíly minerálů s vysokou teplotou tání. HS má ze všech vzorků nejvyšší podíl mullitu.

Aby bylo možné sledovat chování vzorků v pálícím procesu, byl vybrán speciální typ žíhacího testu. Ze vzorků byly vyrobeny válečky o průřezu cca 2 x 3 mm. Ty byly umístěny do žíhací komůrky, opatřené kamerou a protisvětlem pro možnost snímání změn průřezu vzorku při žíhání. Byla zaznamenávána především aktuální teplota a změna plochy průřezu vzorku.

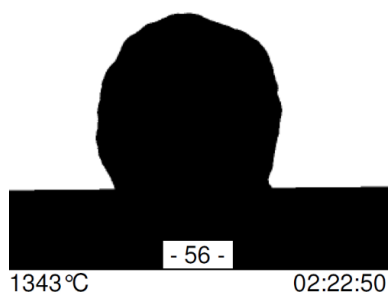
12.1 Výsledky a diskuze

Na Obrázek 92 je uvedena změna plochy průřezu vzorku při postupném žíhání vzorků. Je zde patrné smrštění, následné nadýmání, až k finálnímu tání některých z nich.



Obrázek 92 Změna průřezu vzorku při žíhání

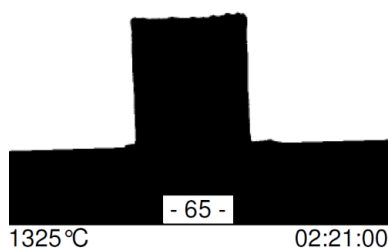
Grafy potvrzují předchozí předpoklady. Vzorky (HP1, HP3, HS) s vyšším obsahem mullitu prošly určitou fází slinutí, na kterou navazuje bobtnání vznikajícími plyny. Obsah Fe_2O_3 společně s uhlíkem způsobuje redukci na FeO , které následně funguje jako velmi účinné tavivo. Dochází tak ke slinutí povrchu vzorku a následnému výraznému nadýmání vlivem vznikajících plynů CO a CO_2 . Po překročení teploty tání následuje tavení. Žihání fluidních popílků je výrazně ovlivněno přítomností CaSO_4 , CaCO_3 nebo samotného CaO . U prvních dvou minerálů dochází při výpalu k jejich rozkladu a následný podíl CaO výrazně snižuje teplotu tání ostatních minerálů. Následující obrázky ukazují hlavní fáze žihání vybraných vzorků popílků. Jedná se o vzorky HP2 a HP3. Na Obrázek 97 (vlevo) je vidět maximální nadýmání vzorku popílku s vyšším obsahem Fe_2O_3 a vpravo jeho roztavení. Obrázek 98 vlevo ukazuje částečné smrštění vzorku kvalitního popílku a vpravo potom jeho tvar na konci zkoušky při 1511°C .



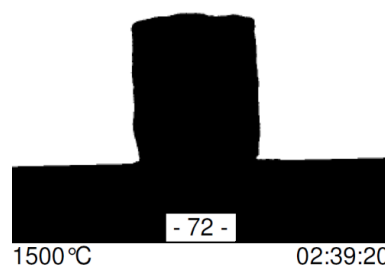
Obrázek 93 Vzorek HS při maximálním nadýmání



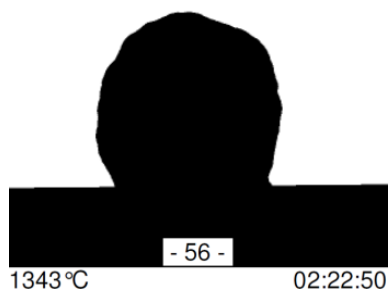
Obrázek 94 Vzorek HS při tání



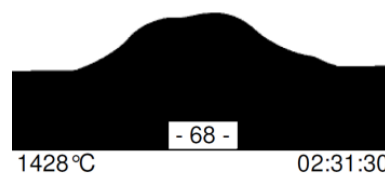
Obrázek 95 Vzorek HP3 při maximálním smrštění

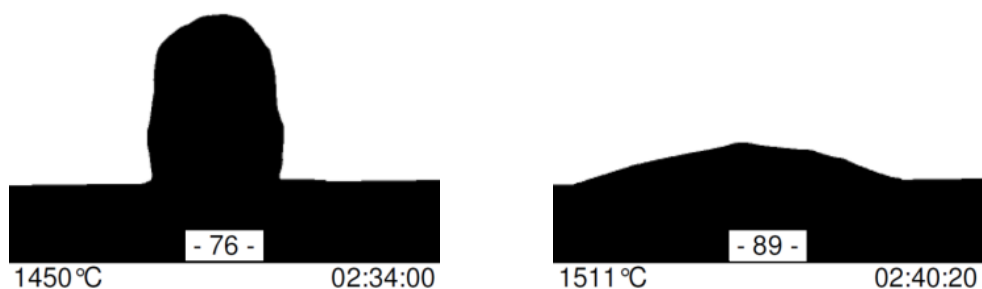


Obrázek 96 Vzorek HP3 na konci zkoušky



Obrázek 97 Vzorek HP2 při maximálním slinování, bobtnání a tavení





Obrázek 98 Vzorek FP1 při maximálním slinování, bobtnání a tavení

12.2 Závěr

Zkoušky věnované vlivu charakteru popílku na jeho chování během procesu slinování ukázaly, že podíly Fe_2O_3 a CaO v popílku výrazně ovlivňují jeho stabilitu při žíhání. Popílek s vyšším obsahem Fe_2O_3 by bylo možné využít např. pro umělá kameniva nižších objemových hmotností, pokud by se vhodně využilo jejich schopnosti se nadýmat. Bylo by však nutné správně nastavit výpal pro zamezení následného tavení vzorků. Spékaná kameniva na bázi fluidních popílků jsou obecně komplikací a často dochází k výraznému slinutí nebo až tavení. Nejlepší kamenivo lze očekávat na bázi kvalitních popílků s vysokým obsahem mullitu.

13 VLIV JEMNOSTI POPÍLKU NA KVALITU VYPÁLENÉHO STŘEPU

Pro hodnocení vlivu jemnosti popílku na výsledný popílkový střepek, vypálený v laboratorních podmínkách byly vybrány 2 typy vysokoteplotních hnědouhelných popílků z elektráren ze severovýchodních Čech (P1 a P2). Popílků byly prosévány sítím o velikosti otvoru 0,063 mm. Výsledkem jsou vzorky hrubého podílu (částice větší než 0,063 mm) a jemného podílu (částice o velikosti 0,063 mm a menší).

Na těchto vzorcích hrubých a jemných popílků byly následně provedeny zkoušky důležité pro charakterizaci jejich základních vlastností a také rentgenová difrakční analýza pro určení mineralogického složení. XRD analýza potvrdila přítomnost minerálů typických pro popílků vzniklé vysokoteplotním způsobem spalování, a to mulitu, β -křemene a u hrubého podílu popílků P1 také stopově cristobalitu.

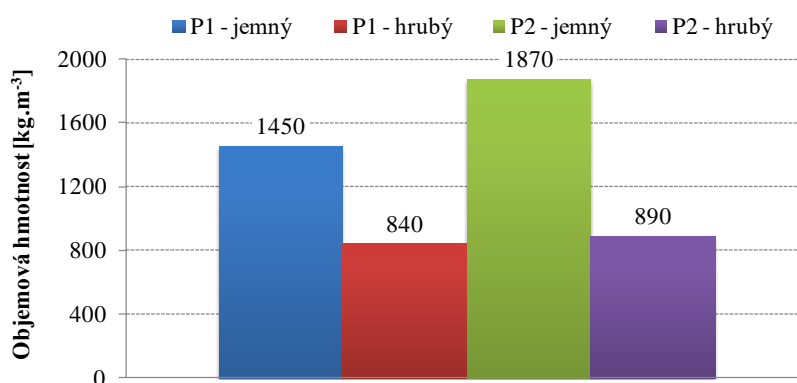
Důležitou vlastností je obsah spalitelných látek, stanovených jako ztráta žiháním. Při této zkoušce se vzorky hrubých a jemných popílků podrobily žihání v laboratorní peci při teplotě 1150 °C po dobu 2 hodin, kdy bylo zjištěno že obsah spalitelných látek u obou popílků u hrubého podílu vyšší. Tento fakt lze vysvětlit zrnitostí nedopalu, který je tvořen zbytky nespáleného uhlí. Ve všech případech však bezpečně pod požadovanou limitní hodnotu max. 15 % zbytkového obsahu uhlíku (ČSN 72 2072-6).

Měrná hmotnost i měrný povrch je u obou popílků vyšší u jemného podílu. Větší rozdíl byl zaznamenán u měrného povrchu, kde u hrubého podílu byla naměřena hodnota 60 m²/kg a u jemného podílu až 310 m²/kg. Takto vysoký měrný povrch však již nevyhovuje výše zmíněné normě ČSN 72 2072-6, kde je dána limitní hodnota 300 m²/kg.

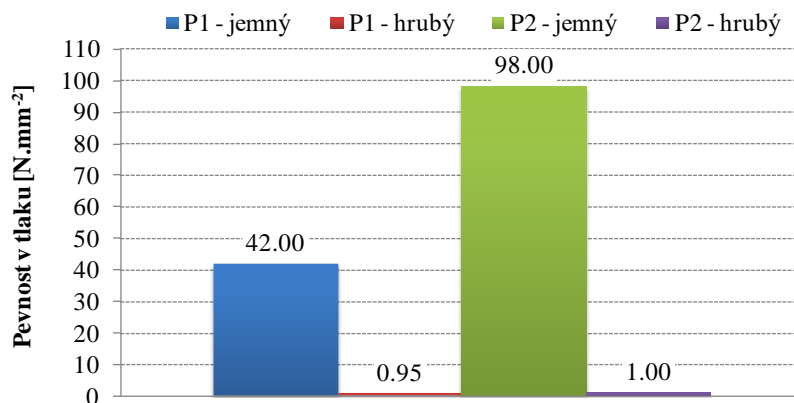
Z obou druhů popílků byla připravena zkušební tělesa 20 x 20 x 50 mm, která byla vypálena v laboratorní muflové peci s nárůstem teplot 300 °C/hod. a izotermickou výdrží 10 minut při teplotě 1150 °C. Následně byla stanovena objemová hmotnost, pevnost v tlaku a nasákavost.

13.1 Výsledky a diskuze

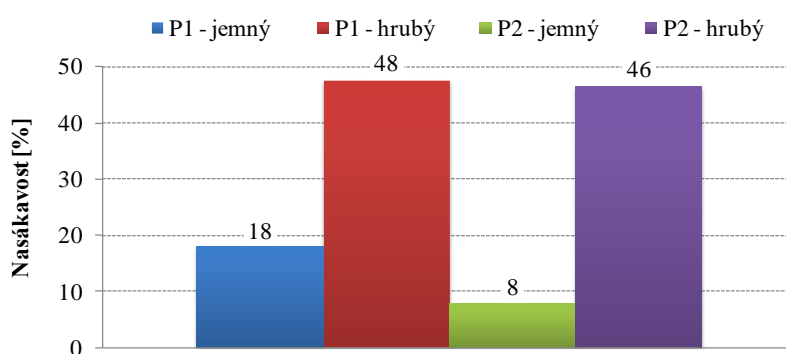
Výsledky těchto zkoušek názorně uvedeny na následujících obrázcích.



Obrázek 99 Vliv jemnosti popílku na objemovou hmotnost vypáleného střepek



Obrázek 100 Vliv jemnosti popílku na pevnost v tlaku vypáleného střepe



Obrázek 101 Vliv jemnosti popílku na nasákavost vypáleného střepe

Pevnost v tlaku úzce souvisí s objemovou hmotností a nasákavostí, což se potvrdilo i v tomto experimentu. Nejvyšší pevnost v tlaku i objemová hmotnost byly dosaženy u vzorků vyrobených z jemného podílu popílku P2 (98 MPa). Naopak nejnižší pevnosti bylo dosaženo u hrubého podílu obou popílků, kde pevnost dosahovala přibližně 1,0 MPa. Je zřejmé, že hrubý podíl popílku není schopen vytvořit při výpalu pevnou strukturu popílkového střepe s uzavřenou pórovitostí a je pro výrobu spékaného kameniva nevhodný.

13.2 Závěr

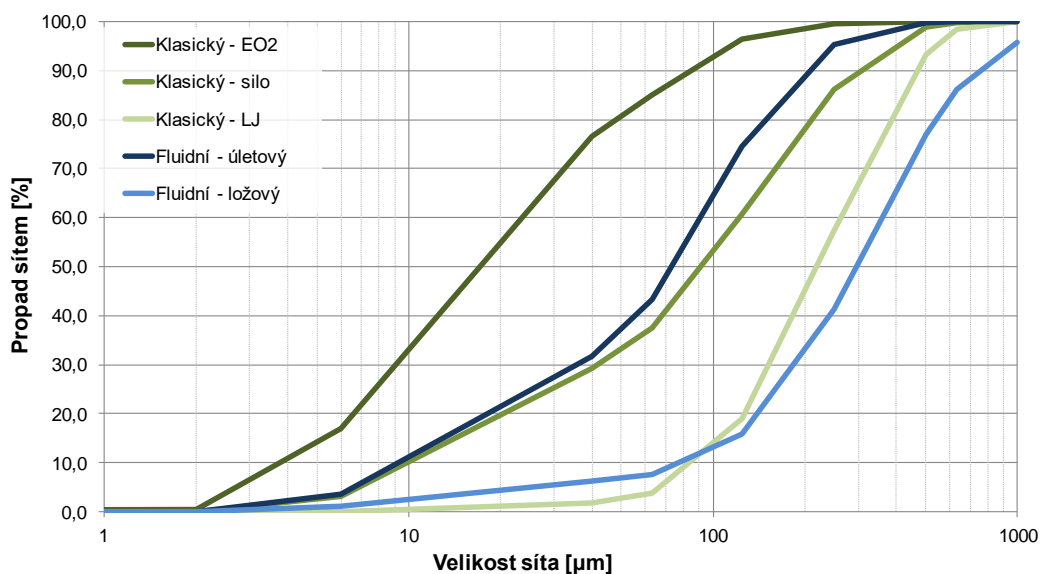
Experimentální ověření vlivu jemnosti popílku na kvalitu vypáleného střepe ukázalo, jak významný tento parametr je. Jemný podíl popílku vytvoří při výpalu pevnější a kompaktnější strukturu střepe s uzavřenou pórovitostí. Hrubý podíl popílku nad 0,063 mm není schopen vytvoření tak kvalitní struktury a dosahuje významně nižších pevností. Výsledky také ukazují, že při produkci popílku s nadlimitním obsahem nedopalu, je třídění jedním ze způsobů, jak získat část nedopalu pro další energetické využití na jedné straně a potenciálně vhodnou surovinu na straně druhé. V další části řešení by bylo vhodné se zaměřit na vliv zrnitosti popílků z různých míst odběru.

14 VLIV DRUHU POPELOVINY NA KVALITU STŘEPU

Příspěvek pojednává o průběžných výsledcích projektu, věnovaném především nalezení optimálních surovin a technologických postupů pro výrobu vysokohodnotného kameniva ze spékaných popílků.

Pro technologii výroby kameniva jsou vhodné především popílků s nedopalem blízkým hodnotám 8 % hmotnostních a nízkou nasákavostí, čímž je zaručen optimální průběh samovýpalu. Tuzemské popílků však vykazují množství spalitelných látek ve většině do 3 % hmotnostních, a tak je nutno palivovou složku korigovat. Vytvoření kvalitního zrna kameniva také klade požadavky na zrnitost, mikrostrukturu a chemické složení popílků.

Vzhledem k požadavku na minimální jemnost popílků jsou pro technologii vhodné především úletové filtrové popílků. Pro názorný příklad byla vybrána dvě energetická zařízení, kdy první spaluje hnědé uhlí klasickým vysokoteplotním způsobem a druhé ve fluidním loži. V obou byli vybráni zástupci s různou jemností, vzhledem k místu odběru. Konkrétně se v případě vysokoteplotního způsobu spalování jedná o popílek z mechanického odlučovače (označen LJ), popílek ze sila a vzorek z druhého elektroodlučovače (označen EO2). V případě fluidního způsobu spalování potom ložový popílek a úletový popílek. Na Obrázek 102 jsou prezentovány rozdíly v zrnitosti vybraných popílků.



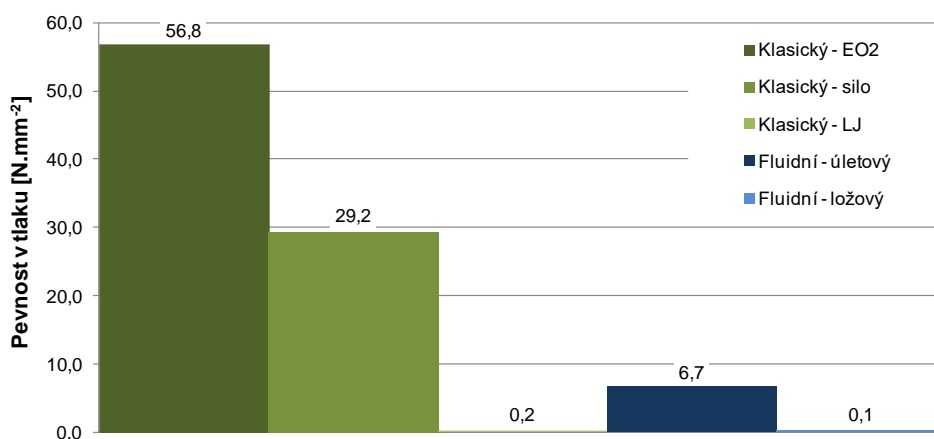
Obrázek 102 Zrnitost vybraných typů popílků

Výsledky ukazují, že velmi hrubými popílků jsou fluidní – ložový a vysokoteplotní z mechanického odlučovače. Úletové popílků ze sila dosahují srovnatelných výsledků a vysokou jemností disponuje popílek z druhého elektroodlučovače.

Zrnitost popílků má následně výrazný vliv na vlastnosti zkušebních vzorků (20 x 20 x 100 mm), vypálených v muflové peci za podmínek, simulujících výpal na aglomeračním roštu. Konkrétně je proces nastaven na maximální rychlost nárůstu teplot (cca 600 °C/hod.), maximální teplotu 1150 °C s izotermickou výdrží 10 minut a pozvolným chlazením.

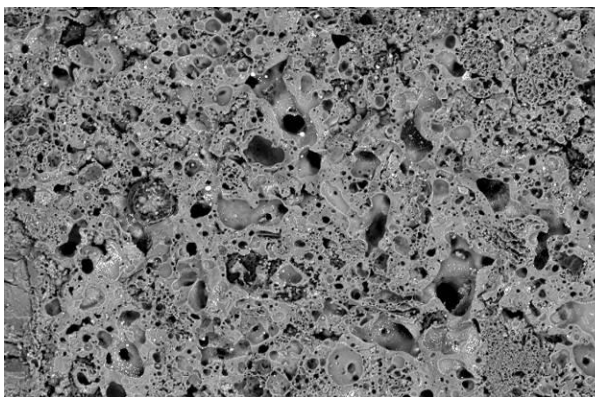
14.1 Výsledky a diskuze

Na Obrázek 103 jsou uvedeny pevnosti v tlaku zkušebních vzorků na bázi zkoušených druhů popílků.

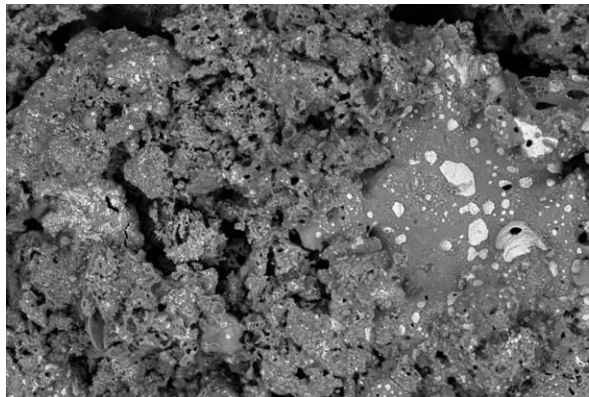


Obrázek 103 Pevnost v tlaku vypálených vzorků

Výsledky potvrzují předpoklad, že pevnější strukturu a kvalitnější kamenivo lze získat především z velmi jemných popílků. Hrubé popílků a ložové popely jsou pro technologii výroby nevhodné. Jsou problematicky granulovatelné a nejsou schopny vytvořit pevný popílkový střepek. Jak je dále z Obrázek 103 zřejmé, vzorky na bázi vysokoteplotního popílku dosahují vyšších pevností než vzorky na bázi popílku fluidního. Je to způsobeno strukturou a chemickým složením těchto vedlejších produktů. Zatím co vysokoteplotní popílků disponují vyšším obsahem amorfni fáze, schopné vytvořit výpalem pevnou a pravidelnou kostru kameniva, struktura fluidních popílků je značně neuspořádaná a nedokáže vytvořit pevný, homogenní popílkový střepek, jak je patrné na Obrázek 104 a Obrázek 105.



Obrázek 104 Struktura vzorku na bázi vysokoteplotního popílku



Obrázek 105 Struktura vzorku na bázi fluidního popílku

Vysokoteplotní popílky díky vysokému procentu skelné fáze zaručují nízké nasákavosti surové vsázky i kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. Fluidní popílky svou neuspořádanou strukturou a obsahem volného vápna způsobují vysokou spotřebu záměsové vody, zvyšující spotřebu energie pro vysušení vsázky při samovýpalu a následně způsobí vznik nekvalitního zrna s otevřenou pórovitostí. Dalším výrazným negativem jsou pochopitelně emise SO_2 , vznikající při tepelném procesu samovýpalu a vyluhovatelnost síranů z popílkového střepeu.

14.2 Závěr

Příspěvek názorně předkládá vzorové výsledky řešení projektu, ukazující, že výroba umělého spékaného kameniva je možná pouze z úletových popílků. Kvalita výsledného popílkového střepeu je v první řadě závislá technologii spalování uhlí v energetickém zařízení. Vzhledem k technologickým, fyzikálně-mechanickým a environmentálním kritériím se tak nedoporučuje výroba umělého kameniva spékáním fluidních popílků. Jejich využití je možné například při výrobě kameniva studenou cestou, kdy je výhodně využito jejich pojivových schopností. Umělé kamenivo ze spékaných vysokoteplotních popílků dosahuje výrazně hodnotnějších parametrů, které je možno dále ovlivnit například selektivním odběrem popílků.

15 VLIV DRUHU POPÍLKU A PŘÍMĚSI JÍLU NA KVALITU POPÍLKOVÉHO STŘEPU

Pokud má být řešen vliv charakteru popílku na jeho chování během výpalu, musí se stanovit všechny relevantní vlastnosti. Jako základní suroviny byly vybrány tři vzorky popílků z elektráren spalující hnědé uhlí ve vysokoteplotním kotli (1100 °C–1300 °C, FA1, FA2, FA3). Stejně tak byly vybrány dva druhy popílku z elektrárny spalující hnědé uhlí ve fluidním loži (850 °C, FBC1, FBC2). Jak je vidět, výběr je poměrně rozmanitý a dokumentuje hlavní produkci zbytků po spalování uhlí v ČR. V následujících tabulkách jsou zobrazeny výsledky hlavních parametrů testovaných vzorků.

Tabulka 13 Hlavní parametry testovaných popílků

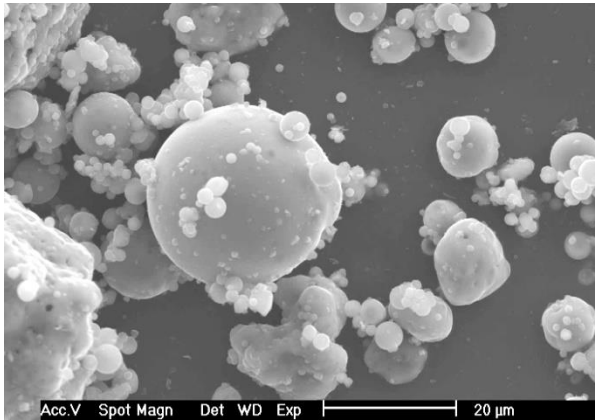
| Vzorek | Ztráta žíháním [% hm.] | Objemová hmotnost [kg/m ³] | | Měrný povrch [m ² /kg] | Zbytek na síť 0,045 mm [% hm.] | Chemické složení [% hm.] | | | | |
|--------|------------------------|--|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------|
| | | Volně sypaná | Setřesená | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | CaO |
| FA1 | 1,19 | 870 | 990 | 329 | 58,5 | 47,7 | 28,2 | 5,6 | 0,1 | 1,1 |
| FA2 | 1,07 | 910 | 1110 | 299 | 53,1 | 54,6 | 29,5 | 5,5 | 0,1 | 1,8 |
| FA3 | 2,39 | 900 | 1010 | 234 | 72,0 | 50,0 | 23,4 | 14,5 | 0,3 | 3,4 |
| FBC1 | 2,08 | 650 | 770 | 353 | 61,3 | 42,7 | 26,8 | 5,1 | 3,0 | 10,2 |
| FBC2 | 2,04 | 580 | 640 | 361 | 47,5 | 27,6 | 17,5 | 5,6 | 7,6 | 30,4 |

Výsledky ukazují, že popílků obsahují minimální podíl nedopalu. Hodnoty sypané hmotnosti jasně ukazují rozdíly mezi vysokoteplotními a fluidními popílků. Vyšší teploty v kotli při vysokoteplotním způsobu spalování způsobují vyšší spékání popílků a tím i jeho vyšší objemovou hmotnost než u popílků z fluidního spalování. Minimální množství spečených částic a neuspořádaná struktura fluidních popílků také často způsobuje vyšší specifický povrch popílku. Zrnitost popílků je zcela srovnatelná. Pouze FA3 vykazuje vyšší podíl zrn nad 0,045 mm. Chemické složení potvrzuje, že fluidní popílků obsahují oproti vysokoteplotním vyšší podíl CaO a SO₃. Podstatně vyšší podíl CaO vykazuje FBC2, který má rovněž nižší obsah amorfni fáze (viz následující tabulka). Při porovnání všech popílků je zřejmý rozdíl v poměru Fe₂O₃ u popílku FA3.

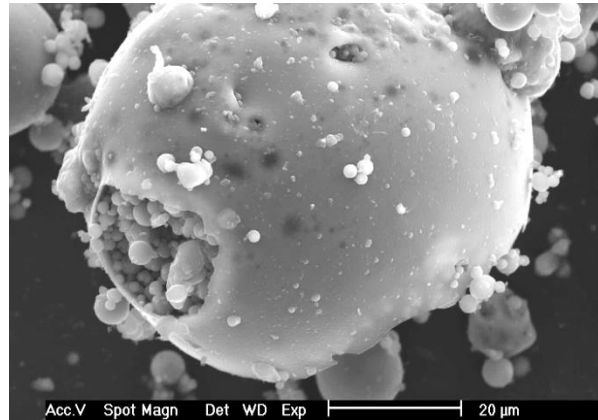
Tabulka 14 Hlavní mineralogické složky testovaných popílků (%)

| Vzorek | Křemen | Mullit | Hematit | Magnetit | Amorfni fáze | Vápno | Kalcit | Anhydrit |
|--------|------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------|-------|-------------------|-------------------|
| | SiO ₂ | Al ₆ Si ₂ O ₁₃ | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | - | CaO | CaCO ₃ | CaSO ₄ |
| FA1 | 7,0 | 39,3 | 1,2 | 0,1 | 39,5 | - | 0,7 | - |
| FA2 | 7,8 | 32,3 | - | 0,2 | 58,1 | - | - | - |
| FA3 | 7,1 | 18,2 | 2,3 | 0,8 | 55,4 | - | - | - |
| FBC1 | 9,5 | - | 3,3 | - | 63,8 | 3,2 | 3,8 | 5,7 |
| FBC2 | 11,6 | - | 4,4 | - | 45,3 | - | 52,0 | 23,1 |

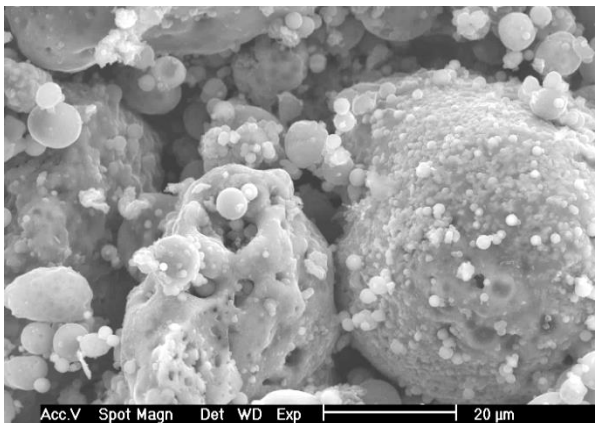
Je zde zřejmé, že z mineralogického hlediska je mezi dvěma sledovanými druhy popílku rozdíl. Fluidní popílek obsahuje produkty z odsiřování (vápno, vápenec, anhydrit). Zároveň obsahují fluidní popílků vyšší podíl minerálního mullitu. FA3 obsahuje minerály na bázi Fe (hematit, magnetit). Následující obrázky představují strukturu testovaných popílků.



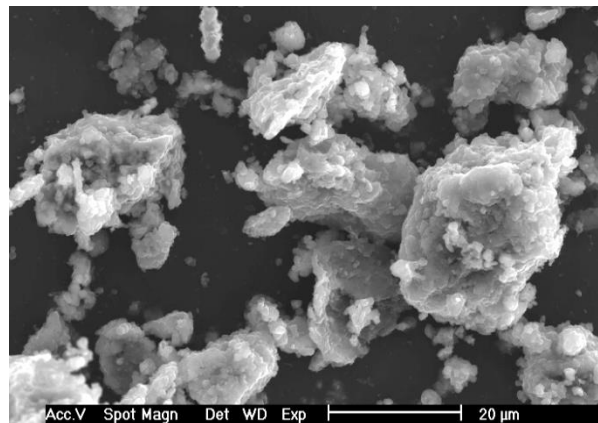
Obrázek 106 Mikrostruktura FA1



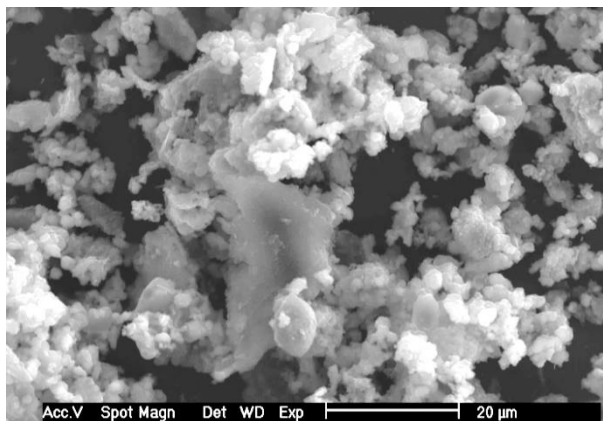
Obrázek 107 Mikrostruktura FA2



Obrázek 108 Mikrostruktura FA3



Obrázek 109 Mikrostruktura FBC1



Obrázek 110 Mikrostruktura FBC2

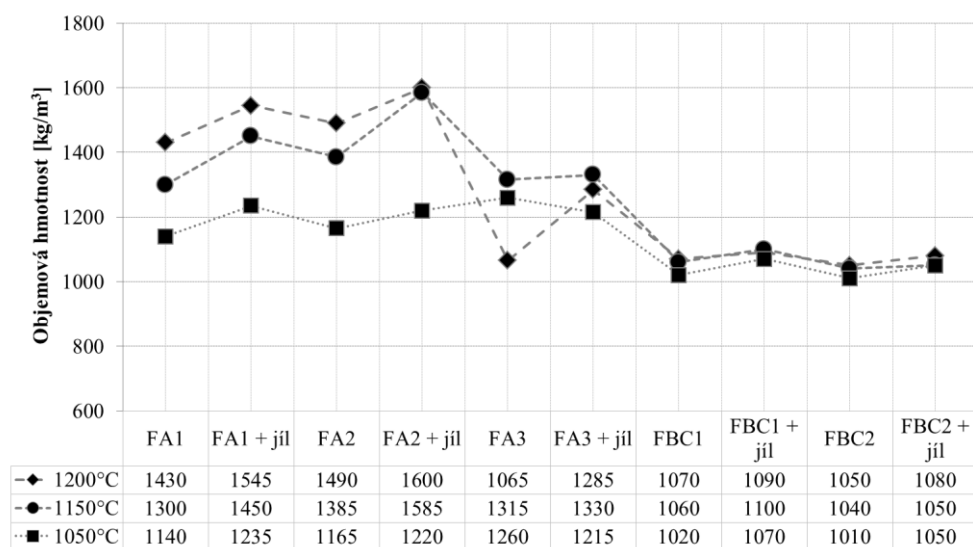
Analýza struktury popílku jasně ukazuje rozdíl mezi vysokoteplotním a fluidním popílkem. Vzhledem k vysoké teplotě fluidní popílků obsahují amorfní skelné kulovité zrna, která jsou reaktivnější a mají větší předpoklad pro dosažení pevně struktury popílku. Zároveň byl podle

laboratorních testů ověřen i vliv příměsí speciálního jílu Ge, který je charakterizován následujícím poměrem minerálů montmorillonit (29 %), illit (27 %), kaolinit (11 %), křemen (20 %) a živec (1 %).

15.1 Výsledky a diskuse

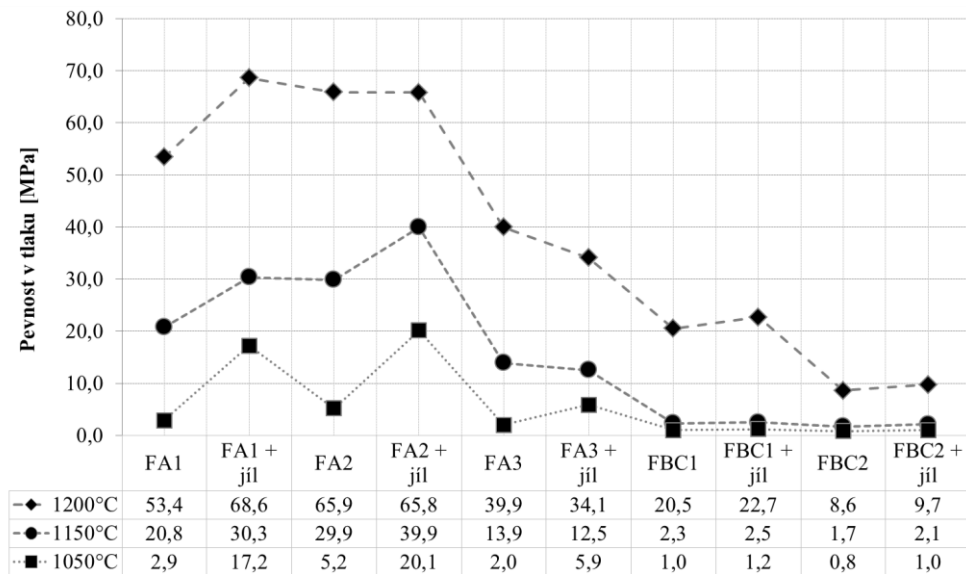
Byly testovány jak čisté popílký, tak popílký s 10% příměsí jílu. Popílký a směsi byly navlhčeny na konzistenci pasty, kterou se vyplnily formy o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Tímto byly vytvořeny vzorky o daných rozměrech. Po 24 hodinách byly vzorky odformovány a sušeny při 50 °C.

Výpal vzorků probíhal v muflové peci. Počáteční teplota byla 25 °C a rychlost hoření 600 °C/hod. Poté následovala 10 min izotermická výdrž na maximální teplotě 1050 °C, resp. 1150 °C a 1200 °C. Zvolený laboratorní režim vypalování se maximálně přibližuje extrémnímu nárůstu teplot při technologických výpalech. Po ukončení procesu hoření a následném vychladnutí vzorků byla stanovena objemová hmotnost, pevnost v tlaku a nasákavost. Výsledky měření jsou uvedeny na následujících obrázcích.



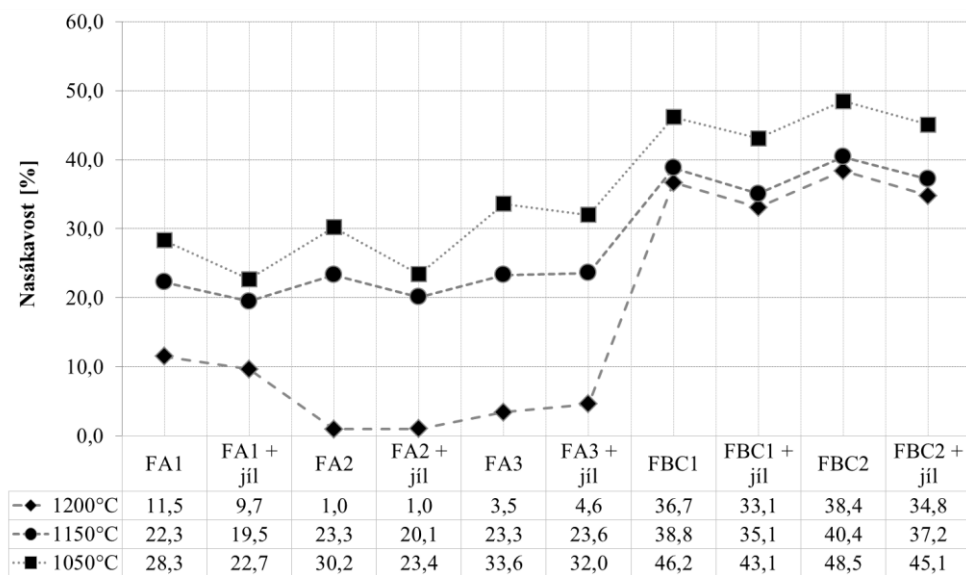
Obrázek 111 Objemová hmotnost laboratorních vzorků

Při hodnocení vlivu typu popílků a objemové hmotnosti testovaných vzorků je zřejmý vliv způsob spalování v tepelné elektrárně. Ve všech případech vede příměs jílu ke zvýšení objemové hmotnosti. Vzorky složené z fluidního popílků mají zřetelně nižší objemovou hmotnost než vzorky s použitím vysokoteplotního popílků. Významný je rovněž vliv teploty. Vyšší teploty, zejména u vzorků s vysokoteplotními popílků, způsobují vyšší rychlost spékání a vyšší objemovou hmotnost.



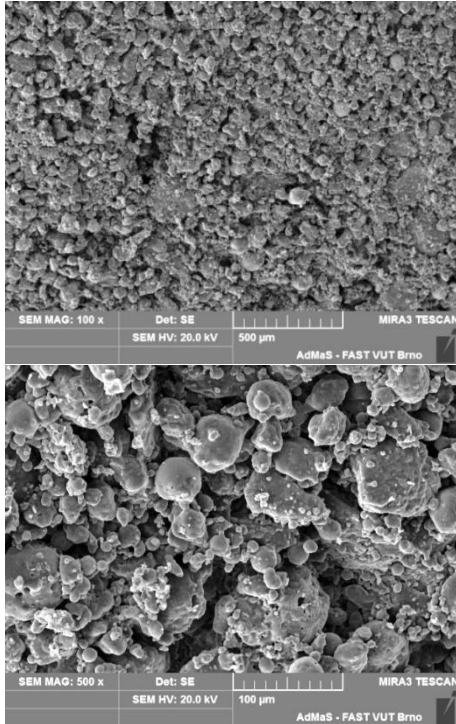
Obrázek 112 Pevnost v tlaku laboratorních vzorků

Jak je vidět na Obrázek 112 vypalovací teplota měla významný vliv na pevnost v tlaku zkušebních těles. Vypalovací teplota 1050 °C pro získání pevné struktury je nedostačující. Výpal na teplotu 1150 °C způsobil výrazné zvýšení pevnosti, zejména u vzorků s popílkem. Další zvýšení pevnosti bylo zaznamenáno u vzorků při teplotě výpalu na teplotu 1200 °C, která se blíží teplotě tavení popílku. Zvýšení pevnosti bylo až dvojnásobné. Příměs jílu (10 %) měla opět pozitivní dopad na kvalitu popílkového střepe. Výsledky vlivu kvality popílku ukázaly, že nejpevnější vzorky byly vyrobeny z FA1 a FA2. FA3 je poměrně hrubý pro dosažení kvalitního střepe. Fluidní popílků nedosáhly významných hodnot pevnosti v tlaku ani při příměsí jílu.

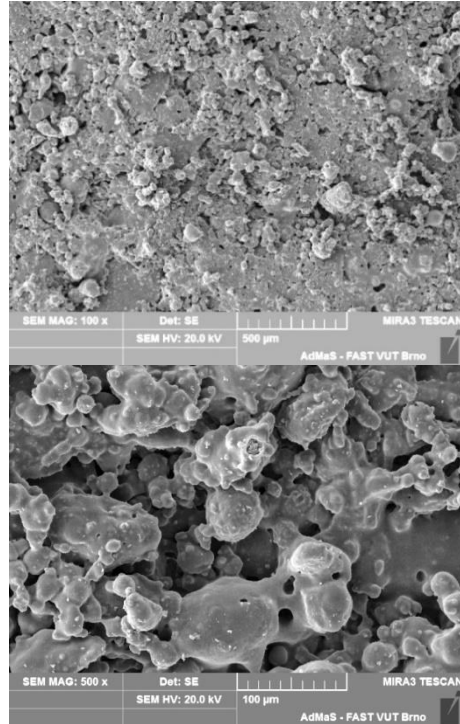


Obrázek 113 Nasákavost laboratorních vzorků

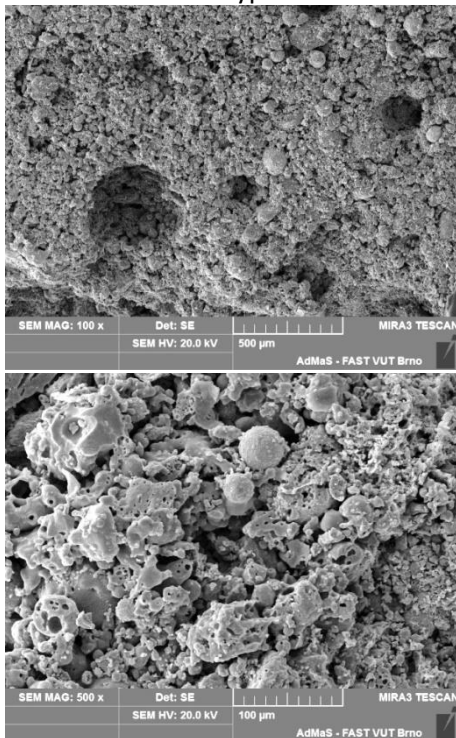
Hodnoty nasákavosti odpovídají předchozím výsledkům. Vzorky složené z fluidních popílků mají vysokou hodnotu nasákavosti. Je to způsobené jejich otevřenou pórovitostí. Zvýšení teploty na hodnotu teploty tavení výrazně snižuje absorpci vody. Na následujících obrázcích je zobrazen vliv vypalovací teploty a podíl Fe_2O_3 ve struktuře popílku. Pro tuto ilustraci byly vybrány vzorky FA2 a FA3. Dále jsou uvedeny také snímky vzorků na bázi popílků FBC1 a FBC2.



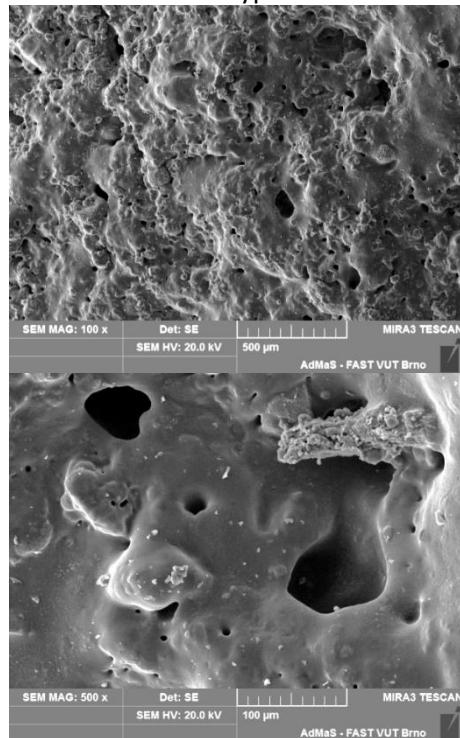
Obrázek 114 Struktura vypáleného FA2 – 1150 °C



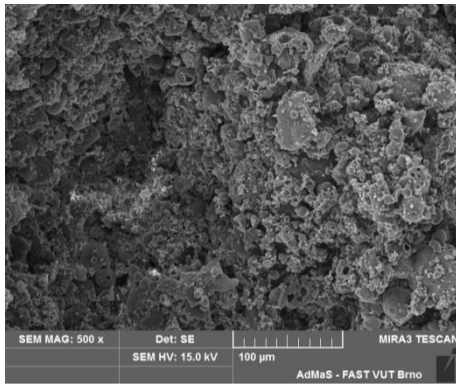
Obrázek 115 Struktura vypáleného FA2 – 1200 °C



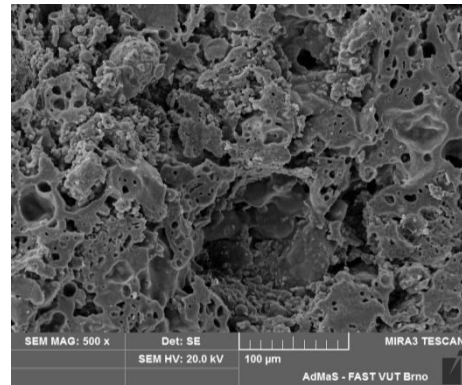
Obrázek 116 Struktura vypáleného FA3 – 1150 °C



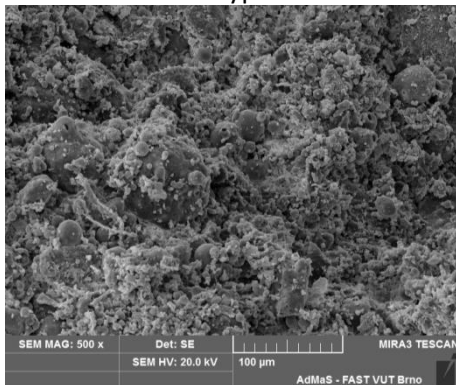
Obrázek 117 Struktura vypáleného FA3 – 1200 °C



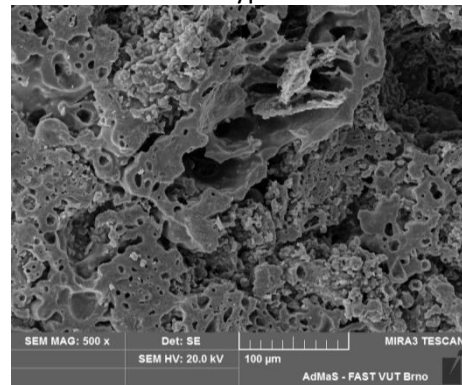
Obrázek 118 Struktura vypáleného FBC1 – 1150 °C



Obrázek 119 Struktura vypáleného FBC1 – 1200 °C



Obrázek 120 Struktura vypáleného FBC2 – 1150 °C



Obrázek 121 Struktura vypáleného FBC2 – 1200 °C

Při studiu struktury popílku FA2 a FA3 bylo zaznamenáno, že rozdíl teploty 50 °C má na ni výrazný vliv. Při teplotě 1150 °C byla struktura zrn popílku stále rozeznatelná. Při 1200 °C již docházelo ke vzniku taveniny a následně pevné struktury s uzavřenými póry. Vliv Fe_2O_3 jako taviva se projevil větším množstvím vzniku taveniny ve struktuře popílkového střepe. Vzorky na bázi FA3, vypalované při teplotě 1200 °C, nemají ve struktuře jasně zřetelná zrna.

15.2 Závěr

Studie ukázala, že teplota výpalu hraje při tvorbě struktury popílkového střepe důležitou roli. Vzorky vypálené při teplotách 1050 °C nevykazovaly téměř žádné pevnosti. Vzorky, vypalované na teplotu 1150 °C, měly 5 – 10x vyšší pevnost a mikroskopické vyhodnocení ukázalo částečnou tvorbu taveniny. Další nárůst teploty až do hodnoty 1200 °C u vzorků způsobil dvojnásobné zvýšení pevnosti v tlaku v porovnání s teplotou 1150 °C. Při hodnocení mikroskopických snímků bylo zřejmé, že došlo ke vzniku úplného propojení struktury v jeden kompaktní celek. Z výsledků vyplývá, že kvalitní struktury lze dosáhnout využitím popílků s podílem zrn pod 0,045 mm nad hodnotu 45 %. Významnými podmínkami jsou také více než 45% podíl SiO_2 , méně než 10 % Fe_2O_3 a přítomnost amorfni hlinito-křemičité fáze nad 50 %. Optimální teplotou výpalu je 1200 °C. Vzorky na bázi fluidního popílku dosahovaly nesrovnatelně nižších pevností v tlaku. Příměs jílu Ge měla pozitivní efekt na pevnost struktury zejména u vysokoteplotních popílků.

16 VLIV PŘÍMĚSI MIKROSILIKY A ŽELEZITÉHO ODPADU NA KVALITU STŘEPU

Pro příspěvek byla vybrána část studie, věnována možnosti využití příměsi mikrosiliky a Fe_2O_3 pro optimalizaci surovinové směsi a popílkového střepu. Z perspektivních zdrojů popílků České republiky byli vybráni 3 zástupci popílků z vysokoteplotního spalování hnědého uhlí. Popílků byly míseny s 5, resp. 10 % příměsí mikrosiliky, resp. železitého prášku. Následně byly vypalovány při teplotách 1150 a 1200 °C. Po výpalu byly hodnoceny fyzikálně-mechanické vlastnosti popílkových střepů a mikrostruktura.

Z fyzikálně-mechanických a fyzikálně-chemických charakteristik popílků byly vybrány ztráta žiháním (ČSN 72 0103), která ukazuje nespalitelný zbytek, dále pak objemová hmotnost (ČSN 72 2071), specifický povrch a zbytek na síti 0,045 mm (ČSN 72 2072-6). Byla provedena také chemická a mineralogická analýza.

Tabulka 15 Hlavní parametry zkoušených popílků

| Parametr | | FA1 | FA2 | FA3 |
|--|---------------------------------------|------|------|------|
| Ztráta žiháním [% hm.] | | 1,19 | 1,15 | 1,07 |
| Sypná objemová hmotnost (setřesená) [kg/m^3] | | 990 | 1010 | 1110 |
| Zbytek na síti 0,045 mm | [% hm.] | 58,5 | 72,0 | 53,1 |
| Měrný povrch [m^2/kg] | | 329 | 234 | 299 |
| Chemické složení [% hm.] | SiO_2 | 47,7 | 50,0 | 54,6 |
| | Al_2O_3 | 28,2 | 23,4 | 29,5 |
| | Fe_2O_3 | 5,6 | 14,5 | 5,5 |
| | SO_3 | 0,13 | 0,26 | 0,1 |
| | CaO | 1,1 | 3,4 | 1,8 |
| Křemen | SiO_2 | 7,0 | 7,2 | 7,8 |
| Mullit | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ | 39,3 | 19,1 | 32,3 |
| Amorfní fáze | - | 39,5 | 55,2 | 58,1 |

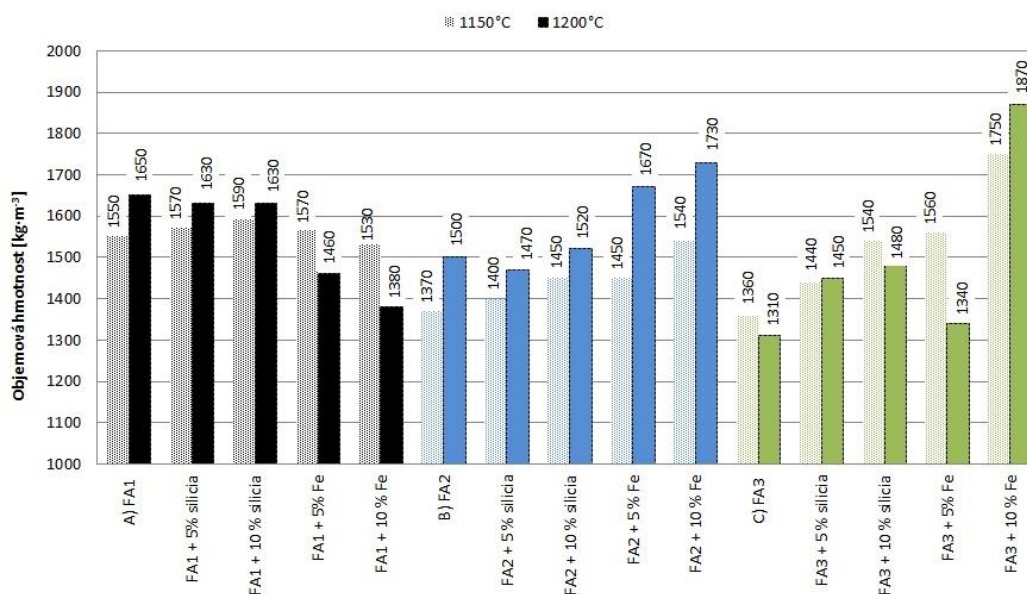
Z parametrů, uvedených v tabulce je zřejmé, že jsou v ČR produkovány popílků s minimálním obsahem nedopalu a naplňují tedy požadavky normy (ČSN 72 2072-6, 2013) pro maximální ztrátu žiháním 15 %. Pro samovýpal bude nutné popílek mísit s mletým uhlím pro dosažení optimální hodnoty spalitelných látek 8 % hm. Dále je zřejmá vyšší hrubost popílků FA3, hodnocena z pohledu zbytku na síti 0,045 mm a měrného povrchu. Tento popílek má také vyšší podíl železa a vápna, které mohou způsobit snížení teploty tavení vsázky. Všechny hodnoty vzorků vysokoteplotního popílků vyhovují požadavkům normy (ČSN 72 2072-6, 2013) na minimální objemovou hmotnost 800 kg/m^3 .

Jak je zřejmé z tabulky, FA1 obsahuje nejvyšší procento mullitu a zároveň má nízký obsah amorfní fáze v porovnání s FA2 a FA3. Mineralogická analýza dále potvrzuje, že FA2 obsahuje více minerálů s nižším bodem tání a nízký obsah mullitu.

Pro experimentální činnosti byly jako příměsi zvoleny mikrosilika (96 % SiO₂) a Fe₂O₃ (prášek, 97% čistota). Jako referenční byly použity vzorky na bázi čistého popílku a následně byly modifikovány 5, resp. 10 % příměsí. Připravené záměsi byly smíchány s vodou tak, aby byla dosažena hranice tekutosti. Byly vyrobeny vzorky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm, které byly následující den sušeny 2 hodiny při 50 °C a potom vypalovány v muflové peci. Výpal byl charakterizován počáteční teplotou 25 °C, rychlostí 600 °C/hod. a dobou setrvání na 1150 °C (resp. 1200 °C) na 10 minut. Po výpalu se nechaly vzorky přirozeně vychladnout a následně byly uloženy do exikátoru. Po tepelné stabilizaci byla stanovena jejich objemová hmotnost (ČSN EN 1015-10), pevnost v tlaku (ČSN EN 14617-15) a schopnost absorbovat vodu (ČSN EN 1097-6). Následně byly vzorky analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu se sondou v environmentální podobě. Primárně šlo o analýzu struktury a zhodnocení vlivu příměsí na popílkový stěp.

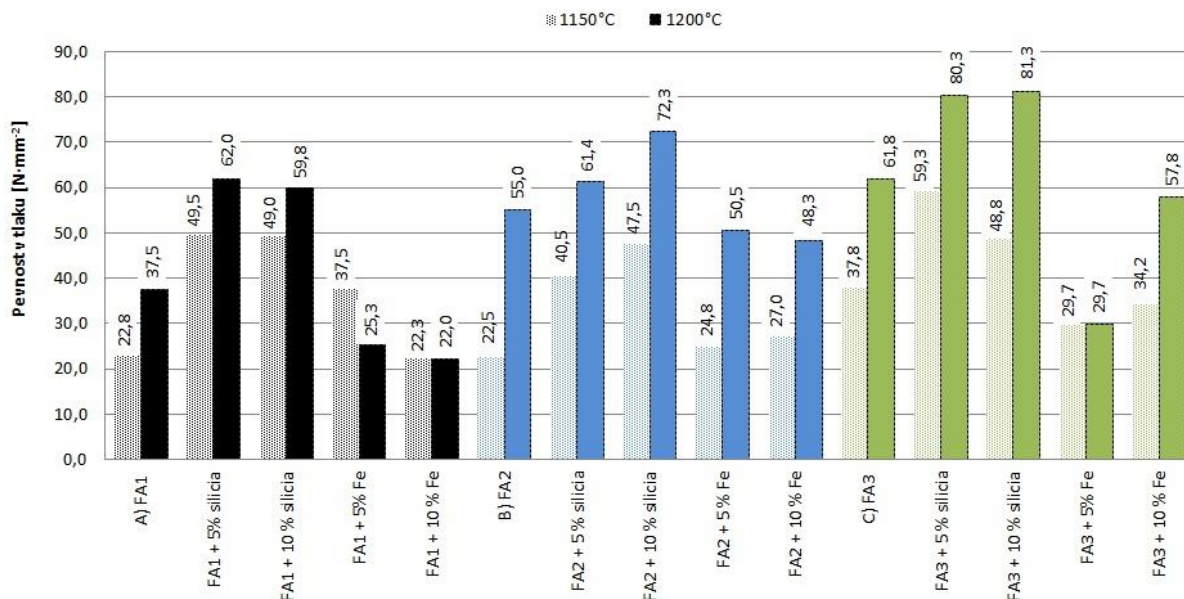
16.1 Výsledky a diskuze

Po provedení výpalu v laboratorní peci a dostatečném vychladnutí na laboratorní teplotu 20±5 °C byly stanoveny následující fyzikálně-mechanické parametry zkušebních vzorků.



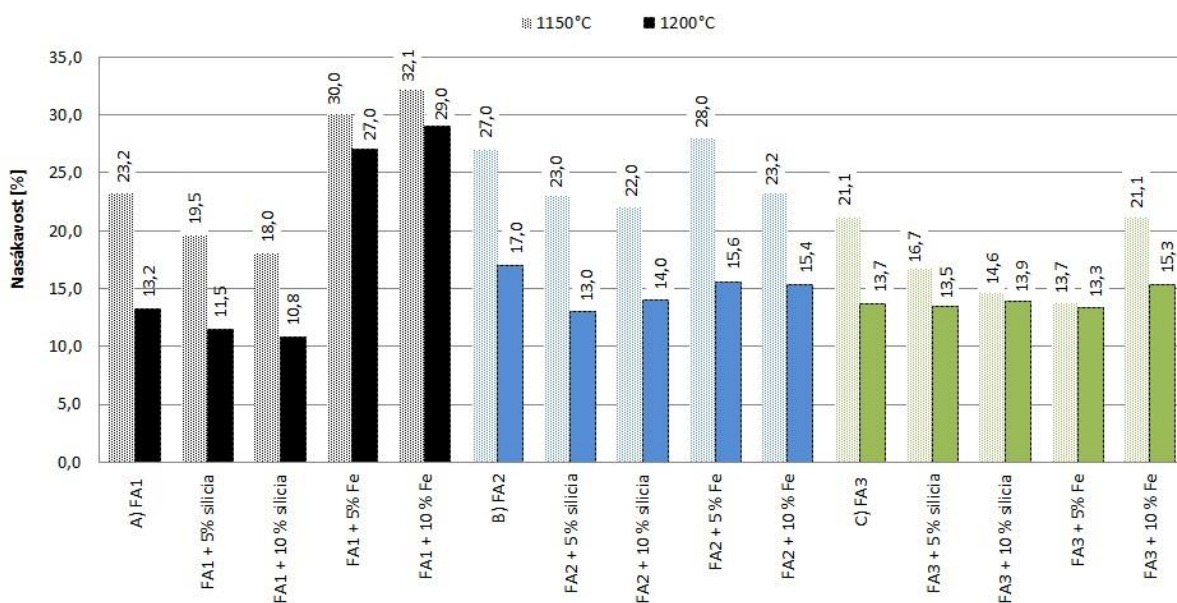
Obrázek 122 Objemová hmotnost vypálených vzorků

Na obrázku 1 jsou uvedeny výsledky stanovení objemové hmotnosti. Obecně lze konstatovat, že s rostoucí teplotou výpalu objemová hmotnost mírně roste. Nejvyšší objemové hmotnosti dosahovaly vzorky na bázi FA1 a naopak nejnižší pak vzorky na bázi FA3.



Obrázek 123 Pevnost v tlaku vypálených vzorků

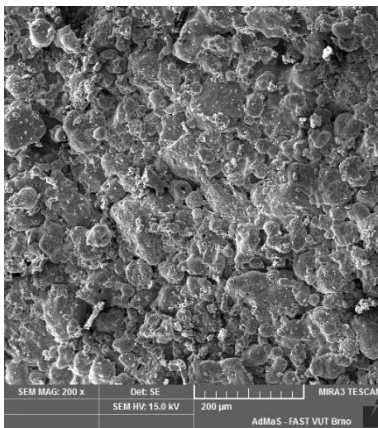
Při stanovení pevnosti v tlaku bylo zjištěno, že při teplotě výpalu 1200 °C bylo dosaženo výrazně vyšších pevností než při teplotě výpalu 1150 °C. Příměs mikrosiliky měla velmi příznivý vliv na pevnost popílkového střepe, kdy bylo dosaženo výrazně vyšších pevností již při 5% příměsi. Příměs Fe_2O_3 naopak spíše oslabovala popílkový střepe a byly naměřeny často nižší pevnosti, než tomu bylo u referenčních vzorků na bázi čistého popílku. Částečně je viditelný nárůst pevností u vzorků na bázi popílků FA1 a FA2 při teplotě výpalu 1150 °C.



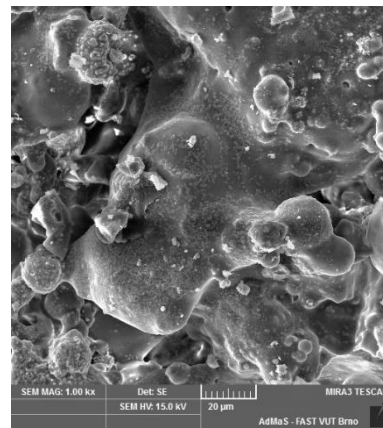
Obrázek 124 Nasákavost vypálených vzorků

Hodnocení výsledků stanovení nasákavosti v některých případech výrazně ukazuje vliv teploty výpalu na kvalitu popílkového střeptu. U vzorků, které byly vypáleny na teplotu 1150 °C, byla často naměřena výrazně vyšší nasákavost. To může být způsobeno nedostatečným uzavřením struktury popílkového střeptu taveninou a vyšším podílem otevřené pórovitosti. Vliv typu příměsí na výsledky stanovení nasákavosti jen nejméně patrný u vzorků na bázi FA1 s příměsí Fe_2O_3 .

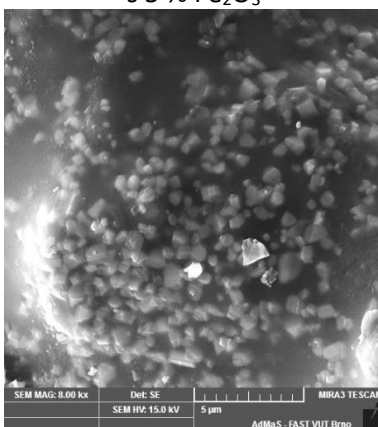
Pro objasnění výsledků, zjištěných při hodnocení fyzikálně-mechanických parametrů byly vzorky podrobeny i mikroskopickému posouzení na skenovacím elektronovém mikroskopu se sondou v environmentální podobě. Primárně bylo cílem zhodnotit vliv teploty výpalu a příměsí na strukturu popílkového střeptu. Na Obrázek 125 – Obrázek 128 je struktura povrchu zkušební vzorku na bázi FA3 s 5% příměsí Fe_2O_3 a vypalovaného na 1200 °C.



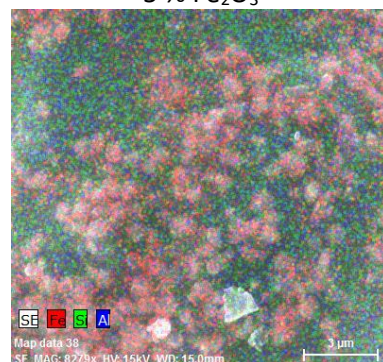
Obrázek 125 Struktura popílkového střeptu s 5 % Fe_2O_3



Obrázek 126 Detail struktury popílkového střeptu s 5 % Fe_2O_3



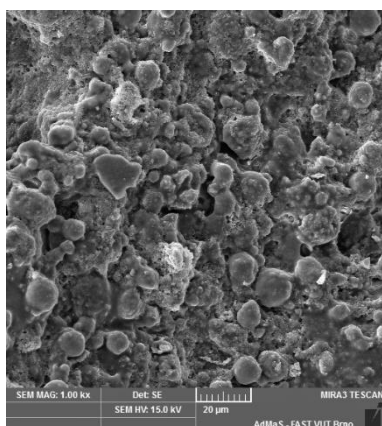
Obrázek 127 Zvýraznění prvkového složení vzorku s nezreagovaným Fe_2O_3



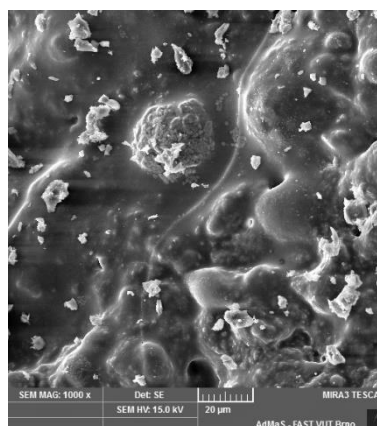
Obrázek 128 Nezreagovaný podíl Fe_2O_3 v popílkovém střeptu

Obrázek 125 ukazuje nízký podíl slinuté struktury a viditelná zrna popílku. Obrázek 126 ukazuje část vzorku s taveninou při vyšším zvětšení, kdy jsou již patrná nezreagovaná zrna Fe_2O_3 . Obrázek 127 ukazuje větší detail stejného místa se zrny Fe_2O_3 a Obrázek 128 již plošnou

analýzu prvkového složení, kde je dobře patrná převaha Fe v místech zrn. Tento fakt dokazuje, že Fe_2O_3 se na tvorbě pevné struktury nepodílel a v tavenině působil spíše jako plnivo.



Obrázek 129 Struktura popílkového střeptu s 10 % mikrosiliky



Obrázek 130 Detail struktury popílkového střeptu s 10 % mikrosiliky

Na Obrázek 129 a Obrázek 130 je uvedena struktura zkušebních vzorků na bázi FA3 s 10% příměsí mikrosiliky. Na Obrázek 129 se jedná o vzorek, vypálený při teplotě 1150 °C, kdy jsou velmi dobře patrná zrna popílků a minimální podíl taveniny. Na Obrázek 130 je pak vzorek, vypálený na teplotu 1200 °C, kdy je již výraznější podíl taveniny a zrna má pevnější spojitou strukturu.

16.2 Závěr

Práce se věnovala experimentálnímu ověření možnosti modifikovat popílek příměsí mikrosiliky nebo Fe_2O_3 za účelem získání kvalitnějšího popílkového střeptu výhodně při nižší energetické náročnosti procesu. Výsledky ukazují, jak důležité je nastavení teploty výpalu k hodnotě 1200 °C, která zabezpečuje dosažení výrazně vyšších pevností systému. Při hodnocení vlivu použitých příměsí, bylo zjištěno, že příměs mikrosiliky jednoznačně zlepšuje kvalitu popílkového střeptu. Bylo dosaženo vyšších pevností a nižší nasákavosti než při použití čistého popílků. Příměs Fe_2O_3 se nepodílela na tvorbě taveniny, zůstala téměř v nezměněné formě jako plnivo a částečně oslabovala strukturu.

Příspěvek autora k dané problematice

UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ

-

POLOPROVOZNÍ ZKOUŠKY

17 VLIV GRANULAČNÍHO ZAŘÍZENÍ NA KVALITU UMĚLÉHO POPÍLKOVÉHO KAMENIVA, VYRÁBĚNÉHO ZA STUDENA

Cílem příspěvku je ověřit vliv druhu granulačního zařízení na kvalitu kameniva, vyráběného za studena, tedy vytvrzením pojivy. Výsledné pelety lze využít jako podsypový, zásypový, stavební či izolační materiál. Pro výrobu umělého kameniva z popílku lze využít dvě technologie, které se liší jednak v použitých zařízeních, ale také v kvalitě výsledného kameniva.

Pro experimentální část práce byly vybrány především perspektivní a stabilní zdroje popílků. Jedná se převážně o české elektrárny ze západních Čech, spalující hnědé uhlí.

Jedná se o tři elektrárny s vysokoteplotním způsobem spalování, kdy dvě z nich (K11, K12) spalují stejné uhlí, a dvě elektrárny s fluidními kotli.

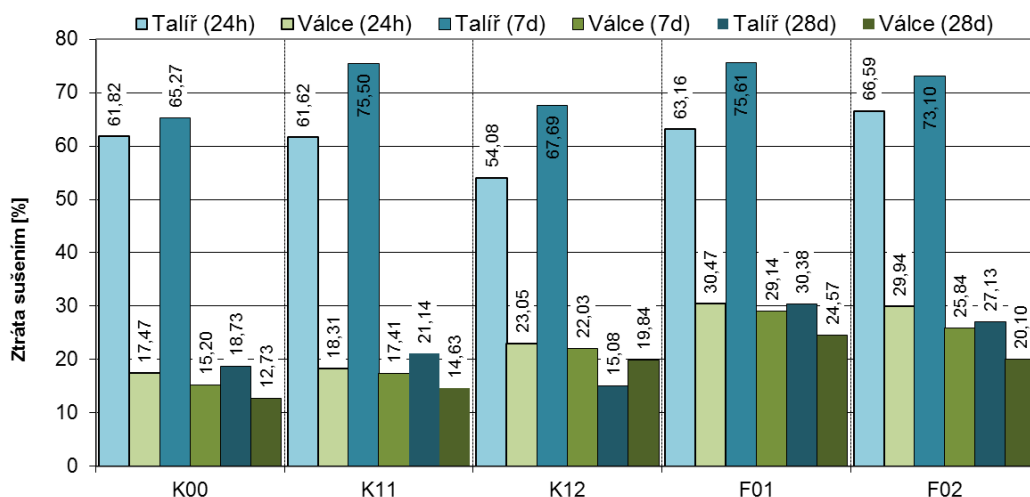
Tabulka 16 Hlavní parametry zkoušených popílků

| Název zkoušky | Jednotka | Druh popílku | | | | |
|--------------------------------|----------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| | | K00 | K11 | K12 | F01 | F02 |
| Sypná hmotnost | [kg/m ³] | 1110 | 980 | 1010 | 770 | 640 |
| Měrný povrch | [m ² /kg] | 299 | 224 | 234 | 353 | 361 |
| SiO ₂ | [% hm.] | 42,89 | 43,46 | 50,00 | 43,97 | 32,64 |
| Al ₂ O ₃ | [% hm.] | 30,54 | 20,02 | 23,40 | 34,18 | 25,89 |
| SO ₃ | [% hm.] | 0,05 | 0,14 | 0,26 | 1,25 | 4,09 |
| CaO | [% hm.] | 2,89 | 3,66 | 3,42 | 9,10 | 21,08 |

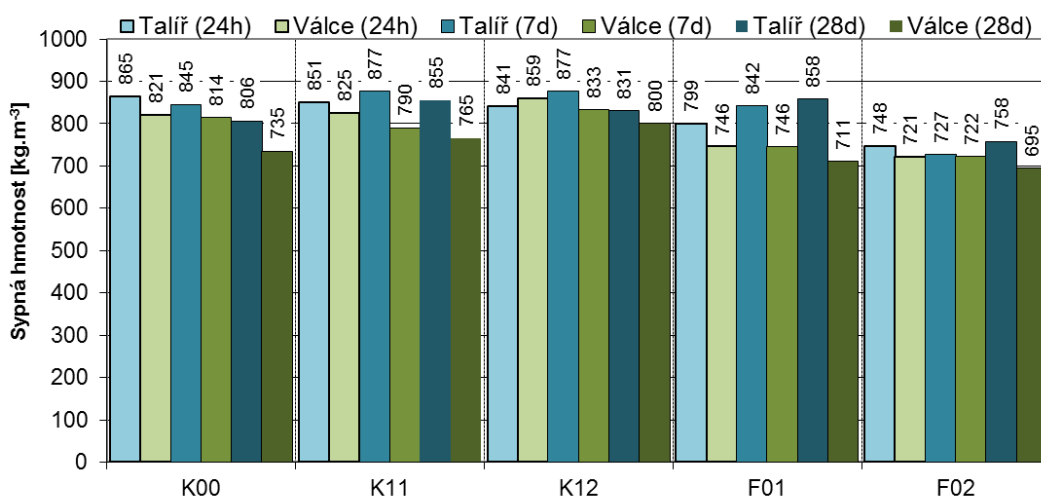
Hodnoty základních parametrů popílků potvrzují, že fluidní popílků dosahují nižší sypné hmotnosti a mají vyšší měrný povrch a s odkazem na technologii spalování ve fluidním loži vyšší i podíl SO₃ a CaO. Podobnost popílků K11 a K12, se stejnou uhelnou základnou není dle výsledků tak zřejmá. Jako pojivo byl použit cement – CEM II/BM (S-LL) 32,5 R v množství 5 % hmotnostních.

17.1 Výsledky experimentálního ověření

Z výsledné surovinové směsi bylo vytvořeno umělé popílkové kamenivo o frakci 8-16 mm, a to jak na granulačním talíři (Obrázek 13), tak na válcovém granulátoru (Obrázek 12). Vyrobené granule byly uloženy do vlhkého prostředí a vždy po 24 hodinách, 7 dnech a 28 dnech byly provedeny hlavní zkoušky pro popsání vlivu granulačního zařízení a použitého popílku na kvalitu kameniva. Zkoušení vlhkých vzorků bylo vybráno s odkazem na budoucí výrobu, kdy se nepředpokládá sušení kameniva před expedicí. Pro zjištění míry vlhkosti kameniva bylo provedeno stanovení ztráty sušením.

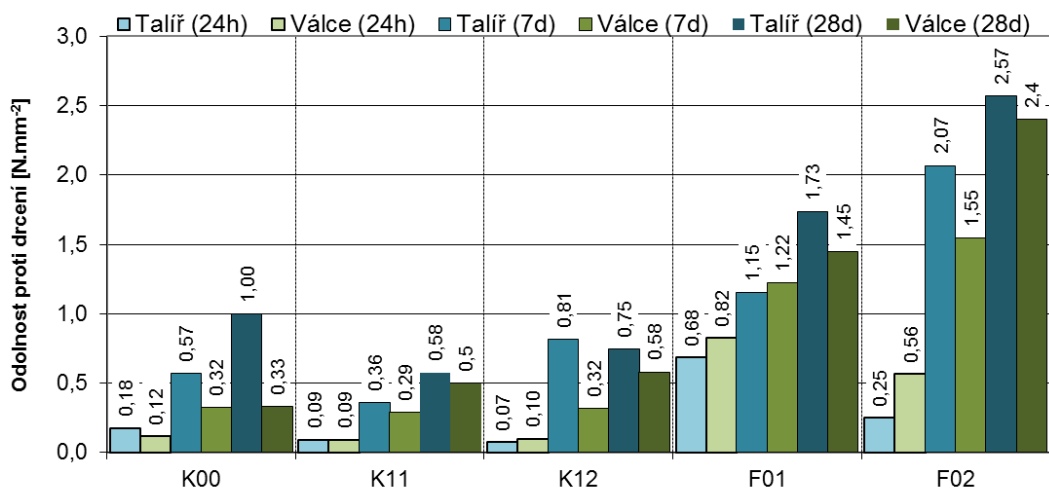


Obrázek 131 Ztráta sušením zkoušeného kameniva



Obrázek 132 Sypná hmotnost volně sypaného kameniva

Z výsledků stanovení ztráty sušením je na první pohled zřejmé, že sbalky, připravované na granulačním talíři, mají vyšší obsah vlhkosti, především v prvních stádiích zrání. Tento fakt je dán vyšší spotřebou vody při tomto způsobu granulace. Po 28 dnech zrání je rozdíl mezi sbalky, vyrobenými na granulačním talíři a na válcích, nepatrný. S vyšším obsahem vlhkosti kameniva, vyrobeného na granulačním talíři, souvisí i jeho vyšší sypná hmotnost. Srovnání sbalků z popílku vysokoteplotního a fluidního koresponduje s vlastnostmi vstupních surovin. Především tedy s nižší sypnou hmotností fluidních popílků a jejich vyšší nasákavostí s odkazem na jejich pórovitou strukturu a vyšší měrný povrch.



Obrázek 133 Odolnost proti drcení zkoušeného kameniva (dle EN 13055)

Kvalita kameniva, vyrobeného sbalkováním na granulačním talíři, se projevila především při stanovení odolnosti proti drcení, kde dosahuje toto kamenivo jednoznačně vyšších hodnot oproti druhé technologii, a to i při vyšším obsahu vlhkosti. Je to dáno jednak kompaktností zrn, ale také jejich optimálním tvarem. Dalším důležitým poznatkem je fakt, že kamenivo na bázi popílků z fluidního způsobu spalování prokazovalo výrazně vyšší odolnost proti drcení oproti kamenivu na bázi klasického (vysokoteplotního) spalování. Toto je způsobeno zejména vyšším obsahem volného i vázaného vápna ve fluidních popílcích. Zajímavým poznatkem jsou i poměrně nízké pevnosti kameniva na bázi popílku F02 24 hodin po vytvoření a jejich následný nárůst na vyšší hodnoty, než tomu je u prvního zástupce z fluidního spalování. Důvodem je vyšší podíl síranů, jakožto zpomalovačů tuhnutí u F02.

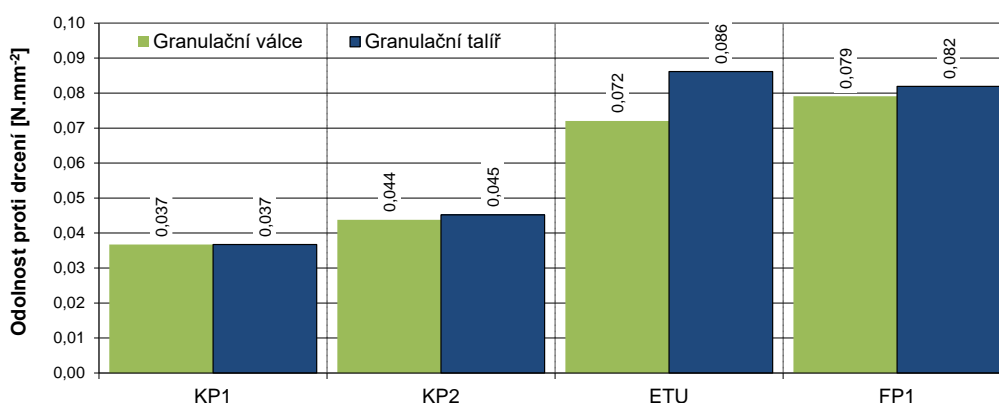
17.2 Závěr

Jak bylo prokázáno na provedených zkouškách na pojivy vytvrzovaných sbalcích, kvalitnější zrna z hlediska odolnosti proti drcení vznikají výrobou na granulačním talíři. Tímto způsobem sbalkování vznikají zrna kompaktnější s hutnou a pevnou strukturou, jelikož je popílek nabalován vrstvu po vrstvě na rozdíl od granulace pomocí válců, kde je směs lisována a je pravděpodobnější vznik kaveren a nesterodnosti struktury.

Pro výrobu kameniva studenou cestou (na bázi pojiva) nepřináší využití popílků z vysokoteplotního (vysokoteplotního) spalování tak vysoké pevnosti jako použití popílků fluidních. Z tohoto důvodu je využití fluidních popílků vhodnější pro výrobu kameniva za studena, zatímco využití vysokoteplotních popílků pro výrobu kameniva samovypalem na aglomeračních roštech.

18 VLIV GRANULAČNÍHO ZAŘÍZENÍ NA VÝPAL A KAMENIVO

Jak bylo zjištěno v předchozím příspěvku, volba granulačního zařízení má významný vliv na výsledné vlastnosti umělého kameniva, vyráběného studenou cestou, tedy s využitím pojiv. Je tak dalším logickým krokem ověření vlivu granulačního zařízení také na technologii výroby kameniva samovýpalem, kde není přítomno pojivo. Pro experimentální zkoušky byly použity tři typy klasických (vysokoteplotních) popílků a jeden fluidní. Na následujícím obrázku je uvedena odolnost granulátu proti drcení (dle EN 13055), stanovená 1 hodinu od vytvoření.



Obrázek 134 Odolnost proti drcení čerstvých granulátů

V případě surových granulátů nebyl prokázán významný vliv granulačního zařízení na pevnost zrn. Vyšší pevnost pelet z granulačního talíře je zřejmá až u pevnějších zrn na bázi fluidních popílků.

18.1 Technologické výpaly

V technologických podmínkách vertikální pece byl proveden soubor výpalů za účelem ověření parametrů aglomerační linky a stanovení výsledných vlastností umělého kameniva. Oproti předchozí etapě byl nahrazen jeden z fluidních popílků popílkem vysokoteplotním (ETU/KP3). Nejprve si ale ukážeme vliv parametrů aglomerační linky a průběh výpalu umělého kameniva. Z parametrů linky byl ověřován zejména vlivu podtlaku na průběh výpalu. Při prvních zkouškách byla stanovena hodnota podtlaku na 1100 Pa. V prvním případě byla použita vsázka, granulována na válcích a v druhém případě granulována na talíři. Na následujících obrázcích jsou pak vidět hlavní rozdíly v kvalitě výpalu kameniva na bázi vysokoteplotního popílků při výšce vsázky 40 cm.



Obrázek 135 Propad vsázky při podtlaku 1100 Pa (granulace na válcích)



Obrázek 136 Propad vsázky při podtlaku 1100 Pa (granulace na talíři)



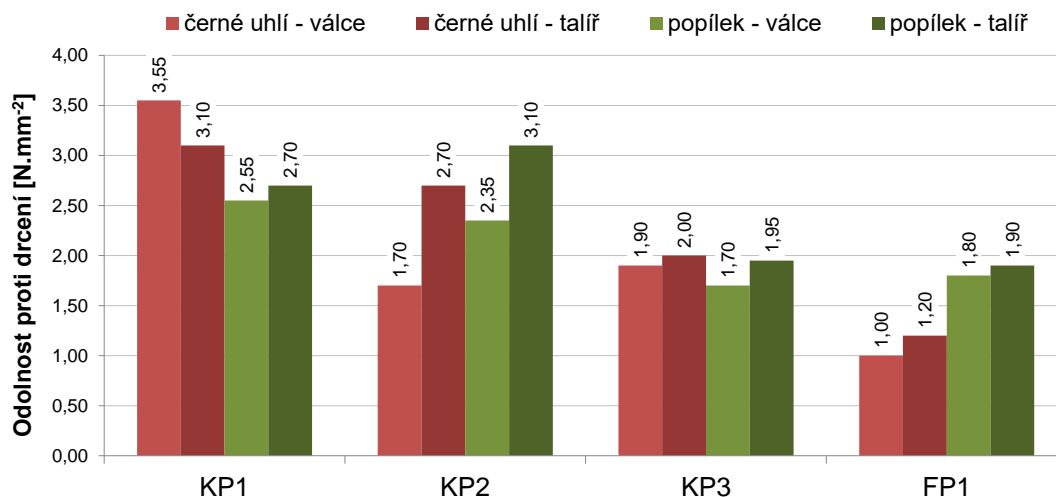
Obrázek 137 Výrazné snížení prodyšnosti vsázky a nevypálení středu při granulaci na válcích



Obrázek 138 Výrazně menší spečenec při granulaci na talíři

Jak je zřejmé z Obrázek 135, vsázka byla silně namáhána vysokým podtlakem a poměrně výrazně klesla vlivem deformace pelet v nižších vrstvách. Kvalitnější granulát z granulačního talíře díky kvalitě kulových zrn lépe odolával tomuto namáhání (Obrázek 136). Pevnost a tvar zrn mají také za následek uzavírání vsázky a nekvalitní výpal. Na Obrázek 137 je tak vidět, jak vsázka, granulovaná na válcích doznala vyššího uzavření než vsázka z talíře a v extrémním případě dokonce došlo vysušením zrn k úplné ztrátě jejich pevnosti a uzavření průchodu vzduchu středem vsázky. Pokud mluvíme o podtlaku za pecí a prodyšnosti vsázky, je nutné uvést, že v případě výpalu granulátu, vytvořeného na talíři, byl zaznamenán průchod prakticky dvojnásobného množství spalovacího vzduchu vsázkou, oproti granulátu z válců. To jen potvrzuje vyšší uzavření vsázky vlivem rozdílného tvaru a pevnosti lisovaných zrn.

Pro hodnocení kvality výsledného kameniva byly výpaly prováděny při podtlaku 550 Pa s korekcí spalitelných látek mletým uhlím a popílkem s vysokým podílem nedopalu. Výsledky neprokázaly výraznější vliv způsobu granulace na kvalitu kameniva. Na Obr. 10 je uvedena odolnost proti drcení umělých kameniv na bázi třech vysokoteplotních popílků (KP1-KP3) a jednoho fluidního (FP1).



Obrázek 139 Odolnost proti drcení vypáleného popílkového kameniva (dle EN 13055)

Z výsledků je zřejmé, že obecně vyšší odolnost proti drcení zaznamenaly vzorky, které byly granulovány na granulačním talíři. Vzhledem k jejich dokonalému tvaru jsou schopny lépe odolávat mechanickému namáhání.

18.2 Závěr

Problematika volby granulačního zařízení je poměrně zajímavým tématem. Z praxe je známo, že výhodou granulačních válců je především jejich výkon ve vztahu k velikosti a pořizovacích nákladů. Negativem je nižší kvalita pelet, které se mohou při manipulaci a výpalu drtit, dále nutnost výměn pryžových dezénů a produkce úzké frakce. Granulační talíře produkují ideální pelety, avšak pro zajištění stejné produkce je třeba nesrovnatelně většího zařízení. Rozdíl v kvalitě vyrobeného kameniva není výrazný a je tak na zvážení budoucího producenta, kterému typu granulačního zařízení dá přednost.

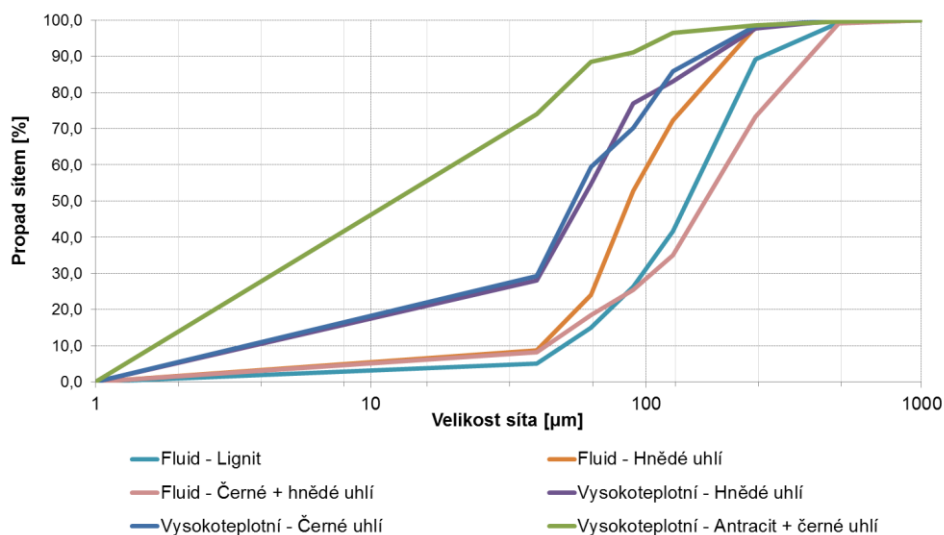
19 VLIV POPELOVINY NA KVALITU SPÉKANÉHO KAMENIVA

Pro zajištění optimálního průběhu výpalu a získání kvalitního kameniva, je nutno věnovat pozornost studiu vlivu charakteru popílku na vznik popílkového střepu. Pro experimentální činnost byli vybráni vždy tři zástupci fluidního způsobu spalování (lignitu, hnědého uhlí, směsi černého a hnědého uhlí) a 3 zástupci vysokoteplotního vysokoteplotního způsobu spalování (hnědého uhlí, černého uhlí, antracitického uhlí). V následujících tabulkách a grafu jsou uvedeny rozhodující parametry použitých popílků pro představení hlavních rozdílů.

Tabulka 17 Vlastnosti zkoušených vzorků popílků

| Název zkoušky | Jednotka | Fluidní popílký | | | Vysokoteplotní popílký | | |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|------------|--------------------|------------------------|------------|----------|
| | | Lignit | Hnědé uhlí | Černé - hnědé uhlí | Hnědé uhlí | Černé uhlí | Antracit |
| Ztráta žíháním | [% hm.] | 1,87 | 5,79 | 0,53 | 2,04 | 2,90 | 25,6 |
| Sypná hmotnost volně sypaná | [kg/m ³] | 535 | 575 | 865 | 820 | 915 | 796 |
| Sypná hmotnost setřesená | [kg/m ³] | 665 | 720 | 1080 | 1005 | 1035 | 892 |
| SiO ₂ | [% hm.] | 41,3 | 38,9 | 47,9 | 51,2 | 53,0 | 51,4 |
| Al ₂ O ₃ | [% hm.] | 38,9 | 40,6 | 29,5 | 3,9 | 25,3 | 23,6 |
| Fe ₂ O ₃ | [% hm.] | 4,9 | 5,8 | 4,9 | 5,1 | 7,8 | 11,3 |
| SO ₄ ²⁻ | [% hm.] | 22,2 | 10,70 | 29,7 | 1,2 | 1,1 | 0,1 |
| CaO | [% hm.] | 14,7 | 4,7 | 37,0 | 1,3 | 4,0 | 3,2 |
| Obsah amorfnní fáze | [%] | – | | | 43,2 | 60,5 | 84,7 |

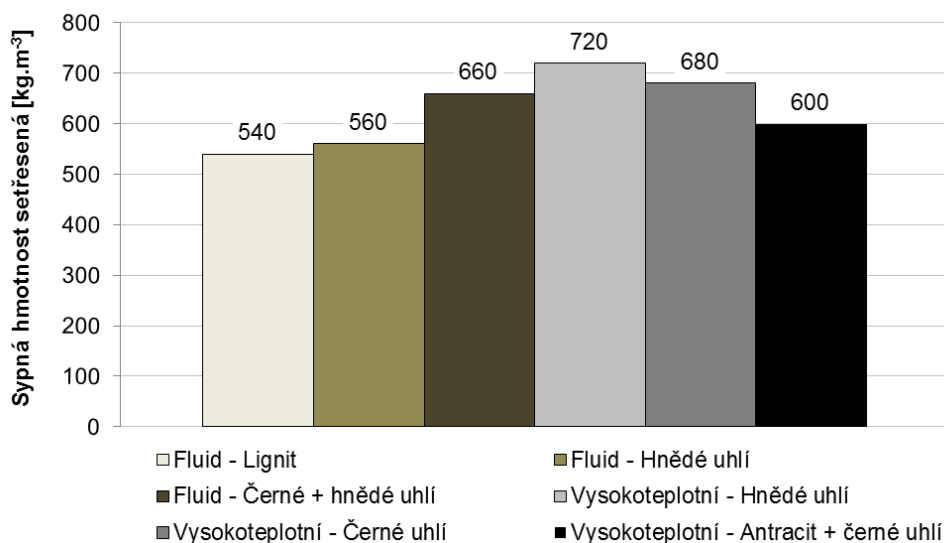
Z uvedených výsledků fyzikálně-chemických zkoušek je patrné, že tuzemské popílký mají vzhledem k efektivně nastavené technologii spalování nízký podíl nedopalu, vyjádřeného jako ztráta žíháním. Antracitický popílek ze slovenského zdroje dosahuje velmi vysokých hodnot nedopalu a ukazuje na problém nedostatečného spalování tohoto typu uhlí. Vzhledem k charakteru technologie spalování uhlí ve fluidních kotlích je v tabulce zřejmý vyšší obsah síranové síry a volného vápna v těchto popílcích. Stejně tak dosahují tyto produkty obecně i nižších sypných hmotností. Výjimkou je fluidní popílek ze spalování směsi černého a hnědého uhlí, což může být způsobeno nastavením spalovacího procesu, kdy došlo k téměř úplnému vyhoření uhlí. Při hodnocení obsahu amorfnní fáze ve vysokoteplotních popílcích je zřejmé, že s výhřevností uhlí roste i podíl amorfnní fáze, který může mít pozitivní vliv na kvalitu popílkového střepu. Stejně důležitá je i jemnost popílků, která je nejvyšší u antracitického popílku a nejnižší u fluidních popílků.



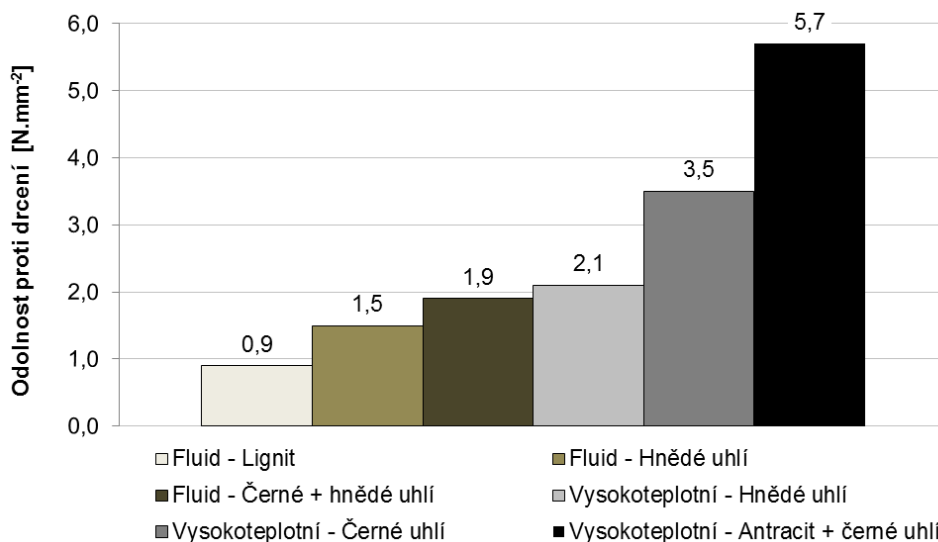
Obrázek 140 Grafické znázornění zrnitosti jednotlivých druhů popílků

19.1 Výsledky experimentálního ověření

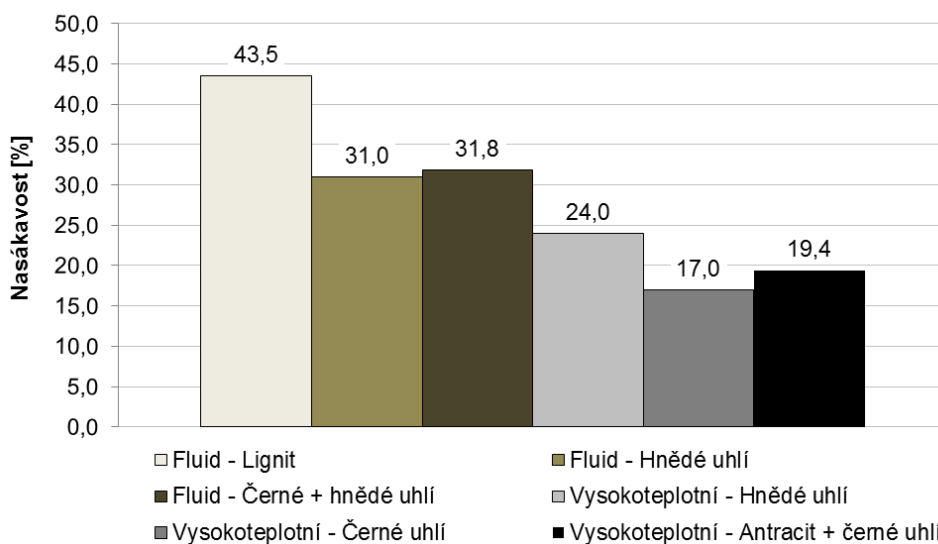
Zkušební výpaly umělého kameniva byly prováděny ve shodných podmínkách s tím, že celkový obsah spalitelných látek byl stanoven pro fluidní popílků na 9 % hmot. (pro odpaření vyššího podílu technologické vody) a pro vysokoteplotní popílků na 8 % hmot. Vzhledem k vysokému podílu spalitelných látek v antracitickém popílků byla nutná korekce 22% příměsí černouhelného vysokoteplotního popílků. Výška vsázky byla u všech výpalů nastavena vždy na 30 cm a doba zapalování zemním plynem 5 minut. Vypálené kamenivo bylo rozduženo, tříděno a na frakci 8–16 mm byly stanoveny základní parametry. Tyto jsou uvedeny na následujících obrázcích.



Obrázek 141 Sypná hmotnost vzorků kameniva z různých druhů popílků



Obrázek 142 Odolnost proti drcení vzorků kameniva z různých druhů popílků (dle EN 13055)

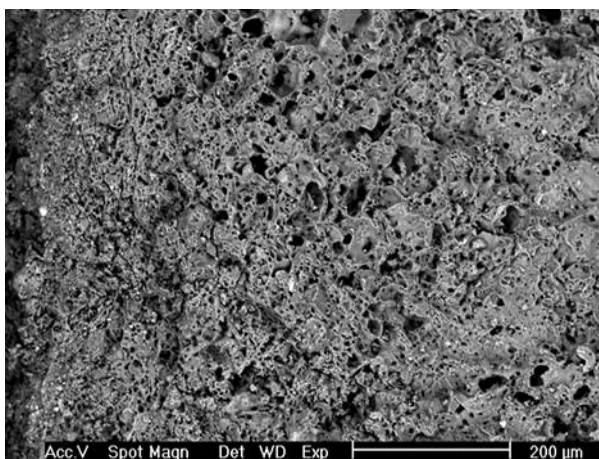


Obrázek 143 Nasákavost vzorků kameniva z různých druhů popílků

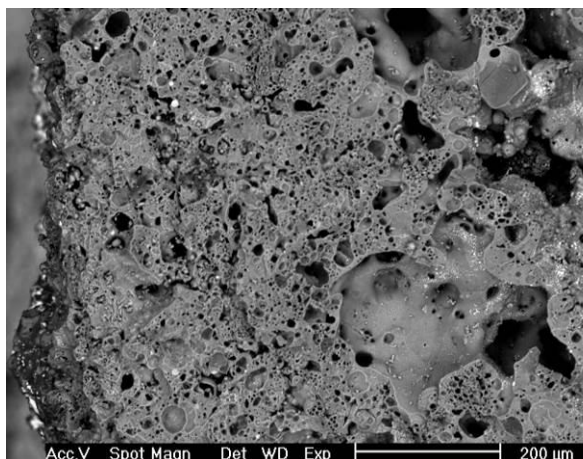
Výsledky ukazují, že sypaná hmotnost kameniva není přímo úměrná odolnosti proti drcení. Pevnosti a nasákavosti jsou závislé na struktuře a charakteru pórovitosti střepe. Je zřejmé, že kvalita umělého kameniva je ovlivněna nejen druhem spalovacího procesu (fluidní/vysokoteplotní), ale také kvalitou v energetickém zařízení používaného paliva, která ovlivňuje teplotu vzniku popílku, tím mikrostrukturu a procento skelné fáze.

Vysokoteplotní popílků, vzhledem k vysokému procentu skelné fáze, zaručují vysokou odolnost proti drcení a nízkou nasákavost vsázky i kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. Fluidní popílků svou porézní strukturou bez křemičité amorfni fáze a obsahem volného vápna způsobují vytvoření nekvalitního zrna s otevřenou pórovitostí.

Při hodnocení vhodnosti s ohledem na technologii spalování uhlí v elektrárně, jsou při porovnání vysokoteplotního a fluidního způsobu zřejmé výrazné rozdíly.



Obrázek 144 Mikrostruktura zrna kameniva na bázi vysokoteplotního popílku z černého uhlí



Obrázek 145 Mikrostruktura zrna kameniva na bázi fluidního popílku z hnědého uhlí

Na obrázcích lze vidět poměrně hutnou strukturu popílkového kameniva z vysokoteplotního popílku u povrchu, která způsobila mírně větší pórovitost uprostřed. Jedná se však vždy o uzavřené póry, které nezvyšují výrazně nasákavost jako v případě kameniva z fluidních popílků. U nich nastává také problém s nadměrným výskytem velkých pórů s vysokým podílem taveniny. Struktura je tak výrazně oslabována.

19.2 Závěr

Využití popílků z vysokoteplotního i fluidního způsobu spalování pro výrobu umělých kameniv je jistě jedním z výhodných způsobů, jak tyto produkty zpracovat až ve 100% podílu ve výsledném materiálu. Stejně jako v případě ostatních způsobů využití ve stavebnictví, záleží nejen na technologii spalování, ale také na v energetickém zařízení používaném palivu, které ovlivňují nejen užité, ale také environmentální vlastnosti kameniva.

Vysokoteplotní popílků vzhledem k vysokému procentu amorfni křemičité fáze zaručují vyšší pevnosti, nízké nasákavosti vsázky i kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. Fluidní popílků svou neuspořádanou strukturou a obsahem volného vápna způsobují vysokou potřebu záměsové vody, která zvyšuje spotřebu energie při výpalu a vytvoření méně kvalitního zrna s otevřenou pórovitostí. Dalším výrazným negativem jsou pochopitelně emise SO_2 , vznikající při tepelném procesu samovýpalu.

Z těchto důvodů mají fluidní popílků větší perspektivu využití v technologii výroby umělého kameniva studenou cestou, kdy je využito pojivových schopností právě volného vápna a dalších produktů odsíření s tím, že dalším přídavkem cementu nebo vápna dojde ke stabilizaci struktury.

20 VLIV ALTERNATIVNÍCH PALIV NA KVALITU KAMENIVA

Příspěvek tak pojednává o laboratorním i technologickém ověření vybraných průmyslových odpadů jako korekční palivové složky v technologii výroby umělého spékaného kameniva. Současně je hodnocen i vliv druhu zkoušeného popílku. Jako alternativní suroviny byly vybrány uhelné hlušiny, kaly z papírenského průmyslu, kaly z čistíren odpadních vod a popílek ze spalovny komunálního odpadu.

Standardně je pro korekci spalitelných látek v popílkové směsi používáno mleté uhlí. To je však poměrně nákladnou surovinou. Je tak vhodné věnovat se otázce jeho náhrady levnější variantou. Pro experimentální činnosti byl kromě mletého uhlí vybrán i soubor dostupných alternativních surovin s vyšším procentem spalitelných látek. Často se jednalo o látky na bázi průmyslových odpadů. Přehled vybraných korekčních surovin je následující:

Standardní paliva

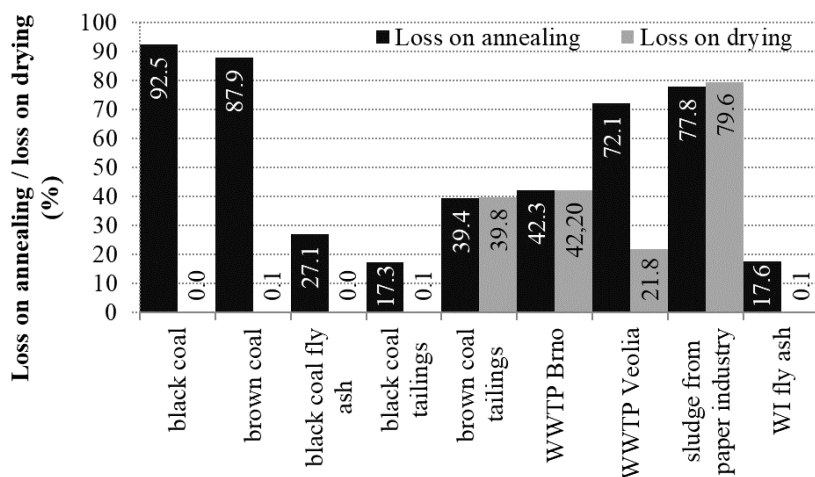
- prachové černé uhlí (black coal)
- prachové hnědé uhlí (brown coal)

Alternativní paliva

- černouhelný popílek (s nadlimitním obsahem nedopalu, black coal fly ash)
- černouhelná hlušina (black coal tailings)
- hnědouhelná hlušina (brown coal tailings)
- kal z čistírny odpadních vod (dále WWTP)
- kal z papírny (sludge from paper industry)
- popílek ze spalovny komunálního odpadu (dále WI fly ash)

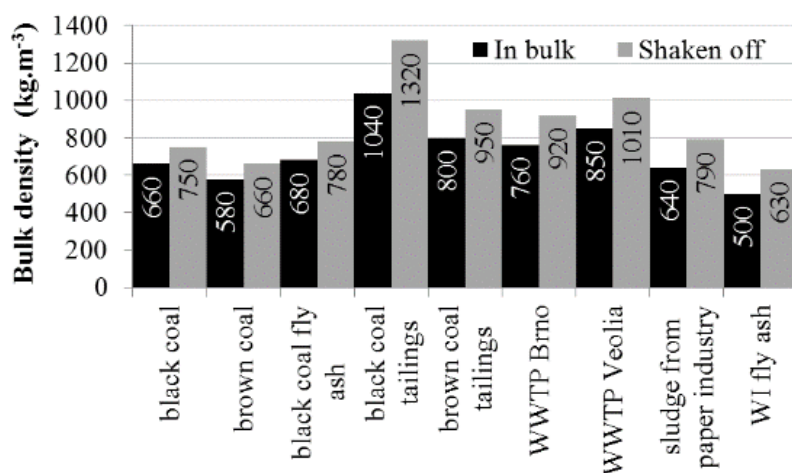
Jako základní surovina byly vybrány vysokoteplotní a fluidní popílek z elektrárny, spalující hnědé uhlí jak ve vysokoteplotním kotli (dále také jako Classical fly ash), tak ve fluidním loži (dále jako Fluid fly ash). Oba popílky reprezentují popílky, produkované v České republice a obsahují 1.0–2.0 % nedopalu. Proto je nezbytná korekce spalitelných látek pro výrobu umělého kameniva samovypalem.

Hlavními parametry, ovlivňující výrobu a kvalitu výsledného kameniva jsou ztráta žíháním, ztráta sušením a sypná hmotnost. Pokud je nutné, jsou některé suroviny, jako např. uhelné hlušiny, mlety pod 1 mm s maximálně 90% zůstatkem na síti 0,045 mm.



Obrázek 146 Ztráta žháním a ztráta sušením (Loss on annealing and loss on drying)

Obsah spalitelných látek určuje procentuální podíl složky ve směsi a ovlivňuje tak výsledné vlastnosti. Nejvyšší procento paliva obsahuje dle očekávání černé a hnědé uhlí. Dále jsou vhodné kaly z papírenského průmyslu a WWTP. Jejich výsledné použití však znatelně ovlivňuje vyšší podíl vlhkosti. Nízký podíl paliva (pod 30 %), v některých složkách, zřejmě značně ovlivní výsledné vlastnosti produktu.



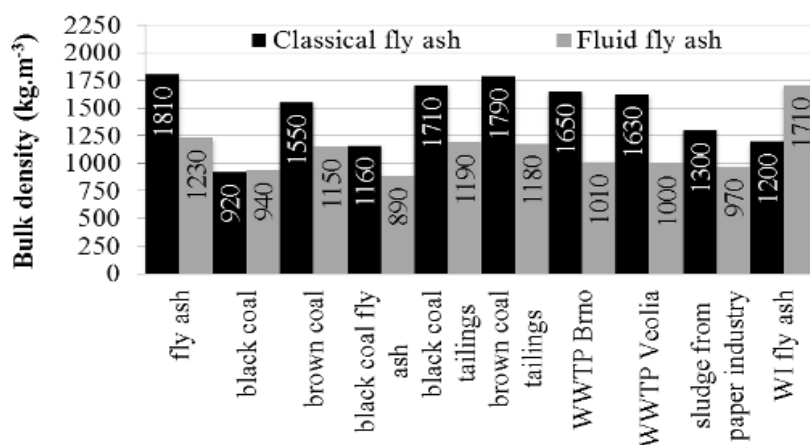
Obrázek 147 Sypaná hmotnost ve sypaném stavu a setřesení (Bulk density in bulk and shaken off)

Výsledky ukazují, že černouhelná hlušina díky svému heterogennímu charakteru s vysokým obsahem geologicky starších jílovitých hornin obecně disponuje vyšší objemovou hmotností.

20.1 Laboratorní zkoušky

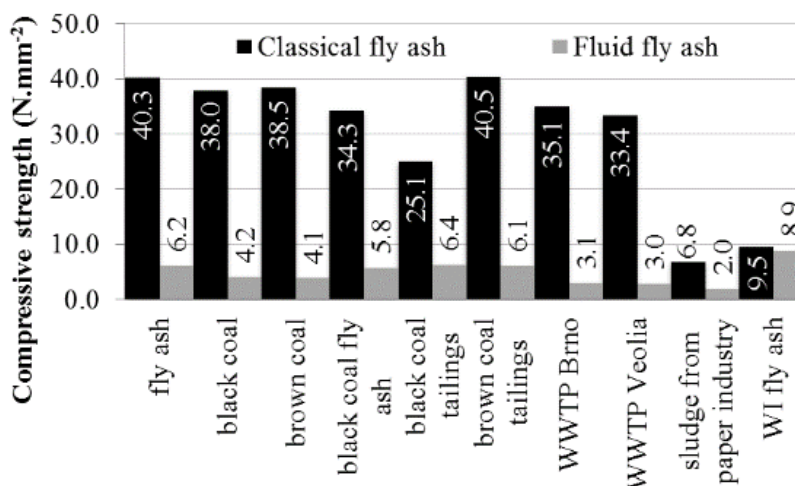
V laboratorních podmínkách byly zkoušeny vzorky jak samotného popílku, tak ve směsi s korekčními složkami. Ty byly navrženy na celkový obsah spalitelných látek ve směsi 8 % hmotnosti. Korekční složky s nižším procentem paliva tak byly obsaženy ve směsi až 40 %.

Směsi byly vlhčeny na konzistenci pasty a byly vytvořeny vzorky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Po 24 h byly vzorky vysušeny vyjmuty z forem a vysušeny. Zkušební vzorky byly vypalovány v muflové peci při počáteční teplotě 25 °C, rychlostí výpalu 600 °C/hod. a izotermickou výdrží na teplotě 1200 °C po dobu 10 min. Takto zvolený režim maximálně přibližuje laboratorní výpaly externím teplem výpalům technologickým. Po výpalu a vychladnutí vzorků byla stanovena objemová hmotnost, pevnost v tlaku a nasákavost.



Obrázek 148 Objemová hmotnost laboratorních vzorků (Bulk density)

Nejvyšší objemové hmotnosti dosahují vzorky na bázi vysokoteplotního popílku. Vliv použité korekční složky nebyl výrazně prokázán. Poměrně výrazný je pouze vyšší objemová hmotnost vzorků na bázi fluidního popílku s příměsí popílku ze spalovny komunálního odpadu.

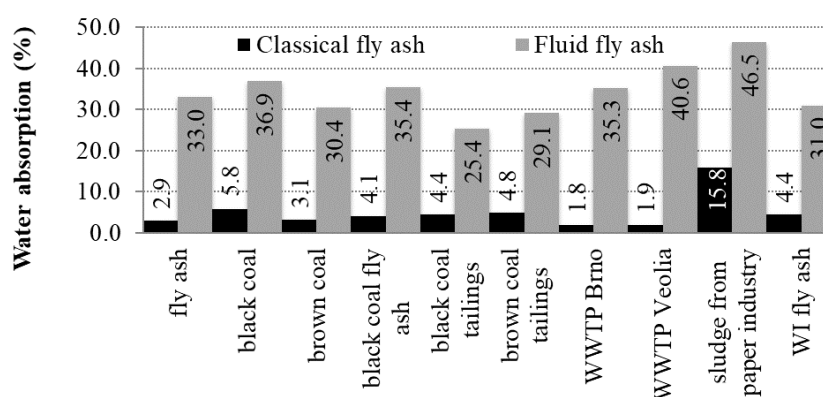


Obrázek 149 Pevnost v tlaku laboratorních vzorků (Compressive strength)

Při porovnání jednotlivých druhů popílku je zřejmé, že fluidní popílek jednoznačně nedosahuje kvality vzorků s vysokoteplotním popílkem. Tato vlastnost je dána především absencí

křemičité amorfni fáze, schopné kvalitní reakce v pevné fázi. Výsledky jsou také ovlivněny obsahem CaO, které ve směsi působí jako tavivo a způsobuje vyšší míru smrštění.

Sledování vlivu jednotlivých korekčních přísad ukázalo, že vhodnou náhradou tradičního paliva jsou pro vysokoteplotní popílek zejména černouhelný popílek, hnědouhelná hlušina a kaly z čistíren odpadních vod, které dosahují obdobných hodnot jako vzorky pouze s popílkem nebo s uhlím. V případě použití fluidního popílku bylo dosaženo vyšších pevností s korekčními složkami, které měly ve směsi vyšší procento zastoupení (až 40 %). Papírenské kaly sice obsahují dostatečné množství spalitelných látek a ve směsi jsou tak obsaženy pouze 7 % objemu, výrazně však ovlivňují proces samovýpalu a svou pórovitostí výrazně snižují pevnost vzorků v tlaku.



Obrázek 150 Nasákavost laboratorních vzorků (Water absorption)

Vysokoteplotní popílků vzhledem k lépe uspořádané a homogenní struktuře zabezpečují kvalitní slinutí povrchu, vytvoření uzavřených pórů, a tak nízké hodnoty nasákavosti oproti vzorkům s fluidním popílkem.

Vliv korekčních složek na nasákavost vzorků opět potvrzuje, že nejvíce narušenou strukturu s vysokou nasákavostí mají vzorky s kaly z papírenského průmyslu.

20.1 Technologické zkoušky

Pro výpaly kameniva v technologických podmínkách byly vybrány následující korekční složky:

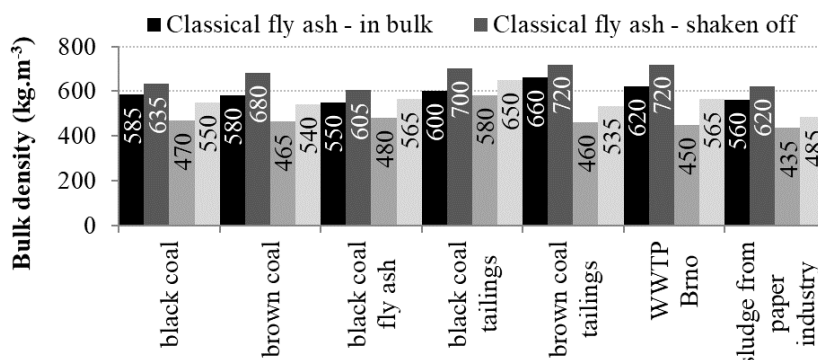
Standardní paliva

- prachové černé uhlí (black coal)
- prachové hnědé uhlí (brown coal)

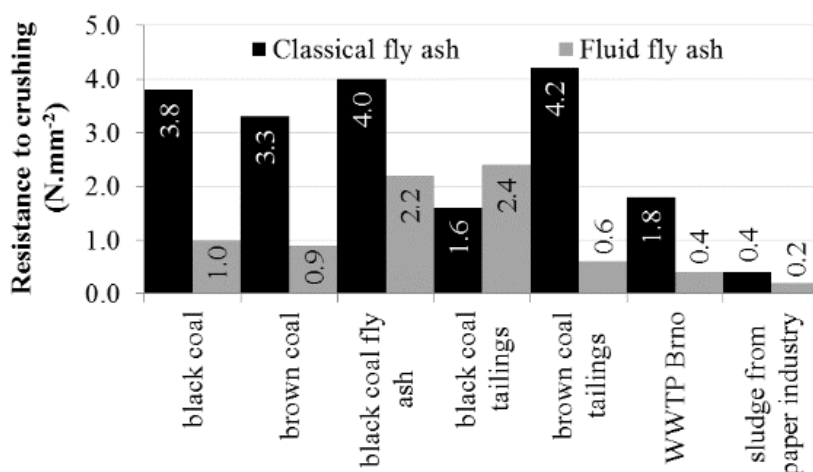
Alternativní paliva

- černouhelný popílek (s nadlimitním obsahem nedopalu, black coal fly ash)
- černouhelná hlušina (black coal tailings)
- hnědouhelná hlušina (brown coal tailings)
- kal z čistírny odpadních vod (dále WWTP)
- kal z papírny (sludge from paper industry)

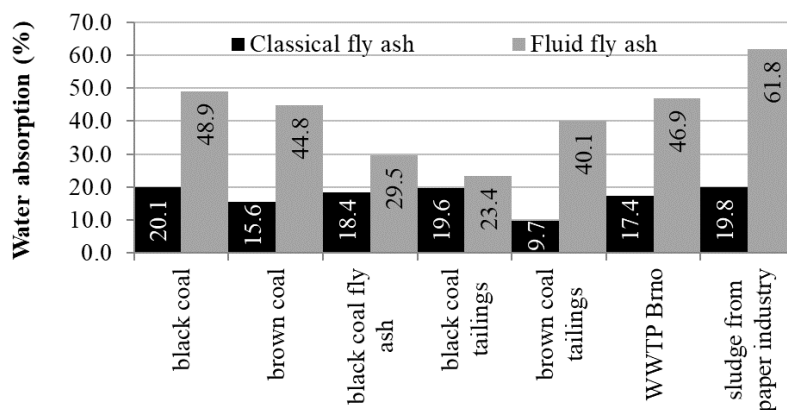
Snížení rozsahu bylo provedeno s ohledem na perspektivu stability produkce daných složek. Výsledky výpalů jsou uvedeny na následujících grafech.



Obrázek 151 Sypná hmotnost ve sypkém stavu a setřesení (Bulk density in bulk and shaken off)



Obrázek 152 Odolnost proti drcení umělého kameniva (Resistance to crushing)



Obrázek 153 Nasákavost umělého kameniva (Water absorption)

Výsledky potvrzují, že fluidní popílky nejsou pro spékání kameniva vhodná. Svou strukturou a chemickým složením zvyšují spotřebu záměsové vody, obecně prodlužují dobu výpalu a výsledné kamenivo nedosahuje uspokojivých výsledků.

Vliv korekčních složek na kvalitu kameniva vyráběného v technologických podmínkách ukazuje, že nejvyšších pevností je dosaženo s hnědouhelnou hlušinou, která obsahuje jistý podíl jílu s pozitivním vlivem na vznik kvalitního zrna. Při použití jemného uhlí i černouhelného popílku bylo dosaženo mírně nižších pevností právě vzhledem k absenci jílové složky. Z dalších korekčních složek lze doporučit například černouhelnou hlušinu. Papírenský kal je nevhodný z důvodu rychlého vyhoření a dosažení minimálních pevností kameniva. Vysoká vlhkost kalů z čistíren odpadních vod způsobuje velké problémy při granulaci, kdy odchází na povrch, čímž dochází ke slepování jednotlivých zrn a vytváření nadlimitní frakce.

U vybraných vzorků kameniva na bázi vysokoteplotního popílku byl stanoven i vliv na životní prostředí ve smyslu rozboru vodných výluhů a zkoušek ekotoxicity.

Tabulka 18 Vodné výluhy umělého kameniva s vybranou korekční složkou

| Parametr | Limit I. třídy | Černouhelný popílek | Hnědouhelná hlušina | Černouhelná hlušina |
|--|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH (-) | ≥6 | 6,1 | 6,5 | 7,2 |
| SO ₄ ⁽²⁻⁾ (mg/l) | 100 | 4,3 | 18,6 | 9,4 |
| As (mg/l) | 0,05 | 0,047 | 0,042 | 0,023 |
| Cr (mg/l) | 0,05 | <0,03 | <0,03 | <0,03 |
| Cu (mg/l) | 0,2 | <0,002 | <0,002 | 0,002 |
| Mo (mg/l) | 0,05 | 0,045 | 0,008 | <0,002 |
| Ni (mg/l) | 0,04 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |

Tabulka 19 Ekotoxicita umělého kameniva s vybranou korekční složkou

| Druh zkoušky / vzorek | Limit | Černouhelný popílek | Hnědouhelná hlušina | Černouhelná hlušina |
|---|-------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Inhibice (+) – stimulace (-) růstu / <i>Scenedesmus subspicatus</i> (%) | ±30 | -14,0 | -12,3 | -13,2 |
| Inhibice pohyblivosti / <i>Daphnia magna</i> Straus (%) | ±30 | 29,0 | 17,1 | 6,4 |

Výsledky stanovení vlivu umělého kameniva na bázi vysokoteplotního popílku s vybranými korekčními složkami ukázali, že i z ekologického hlediska jsou tyto alternativní suroviny vhodné a využitelné.

20.2 Závěr

Experimenty ukázaly, že vysokoteplotní popílký vzhledem k obsahu křemičité skelné fáze zaručují nízké nasákavosti a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. Fluidní popílký svou neuspořádanou strukturou s obsahem volného vápna zvyšují množství záměsové vody, čímž komplikují průběh výpalu a způsobují vznik nekvalitního zrna s otevřenou pórovitostí. Dalším výrazným negativem jsou pochopitelně emise SO_2 , vznikající při tepelném procesu samovýpalu.

Z těchto důvodů mají fluidní popílký větší perspektivu využití v technologii výroby umělého kameniva studenou cestou, kdy je využito pojivových schopností právě volného vápna, kdy dojde i ke stabilizaci případných škodlivin.

Ověření využitelnosti alternativních korekčních složek ukázaly, že kromě palivové složky disponují některé alternativní suroviny i vysokou ztrátou sušením. Ta výrazně ovlivňuje průběh granulace a následný výpal. Jako méně vhodné se tak z technologického hlediska ukázaly především kaly z čistírny odpadních vod a papírenského průmyslu. Kromě standardně používaného uhelného prachu lze doporučit využití i černouhelného popílku s nadlimitním obsahem spalitelných látek nebo černouhelnou hlušinu. Optimální alternativní korekční složkou je hnědouhelná hlušina, která obsahuje dostatečné množství spalitelných látek a jílovou složku, která zvyšuje jak manipulační, tak i konečné pevnosti. Je tak získáno umělé kamenivo srovnatelných vlastností jako kamenivo korigované jemným uhelným prachem. Současně lze konstatovat, že nebyl prokázán negativní vliv na životní prostředí.

21 EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ VÝROBY AGLOPORITU V POLOPROVOZNÍCH PODMÍNKÁCH

Na základě laboratorních zkoušek v muflové peci a následným zkouškám samovýpalu v malé vertikální peci byl pro praktické ověření výroby umělého kameniva v horizontální peci vybrán hnědouhelný vysokoteplotní popílek, jehož vlastnosti jsou uvedeny v Tabulka 20 a Tabulka 21. Pro korekci spalitelných látek na hodnotu 8 % hmotnosti bylo použito 15 % mleté hnědouhelné hlušiny (40% ztráta žiháním).

Tabulka 20 Základní vlastnosti vybraného hnědouhelného popílku

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

Tabulka 21 Mineralogie vybraného hnědouhelného popílku [%]

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

21.1 Výpal v laboratorní horizontální peci

Ověření navržené technologie bylo provedeno v poloprovozních podmínkách horizontálního aglomeračního roštu. Jedná se o 360 cm dlouhý rošt o šířce 40 cm s možností výpalu vsázky při výšce 40 cm. Horizontální posun zabezpečuje elektrický motor, který časováním posouvacích kroků umožňuje měnit finální rychlost a tím především dobu zapalování vsázky. Prohořívání je řízeno soustavou průduchů, které nasávají díky dostatečně dimenzovanému ventilátoru kouřové plyny a přivádějí nový spalovací vzduch z prostoru nad vsázkou.

Pro ověření technologie výroby umělého pórovitého kameniva byl jako základní surovina zvolen hnědouhelný vysokoteplotní popílek. Popílek s 15% příměsí mleté hnědouhelné hlušiny byl nejprve mísen v míchačce s nuceným oběhem s vodou o hmotnosti 10 % z hmotnosti sušiny. Mírně vlhčená směs byla následně granulována postupným vlhčením na granulacním talíři. Celková příměs vody byla 33,5 % hmotnosti sušiny. Pelety byly uloženy na horizontální aglomerační rošt ve vrstvě 40 cm. Na povrch vsázky byla rozložena zapalovací vrstva z hnědouhelné hlušiny (fr. 1-4 mm, 30% ztráta žiháním), čímž byla doba zapalování snížena z obvyklých 5 minut na 3 minuty. Její pozvolné vyhořívání navíc snižuje dopad tepelného šoku horních vrstev vsázky po opuštění prostoru pod zapalovací hlavou. Tím se zdatelně snižuje procento vznikajícího odpadu.



Obrázek 154 Čerstvá vsázka se zapalovací vrstvou

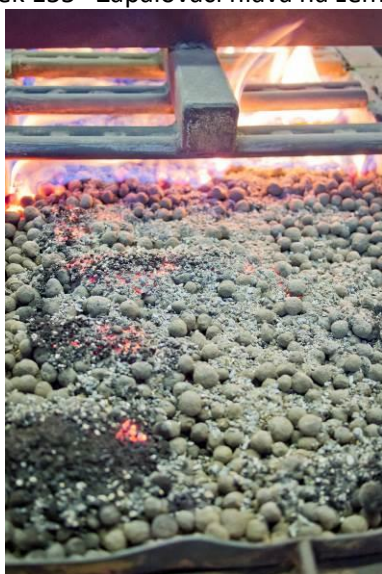
Ventilátor byl nastaven na optimální podtlak (550 Pa) spalovacího vzduchu procházejícího vsázkou. Při optimalizaci bylo zjištěno, že nízký podtlak snižuje efektivnost zapalování a prohořívání, vysoký tlak drtí čerstvá zrna, snižuje prodyšnost, a tak prodlužuje výpal a zvyšuje množství a velikost spečenců.



Obrázek 155 Zapalovací hlava na zemní plyn



Obrázek 156 Počátek zapalování vsázky



Obrázek 157 Zapalování vsázky

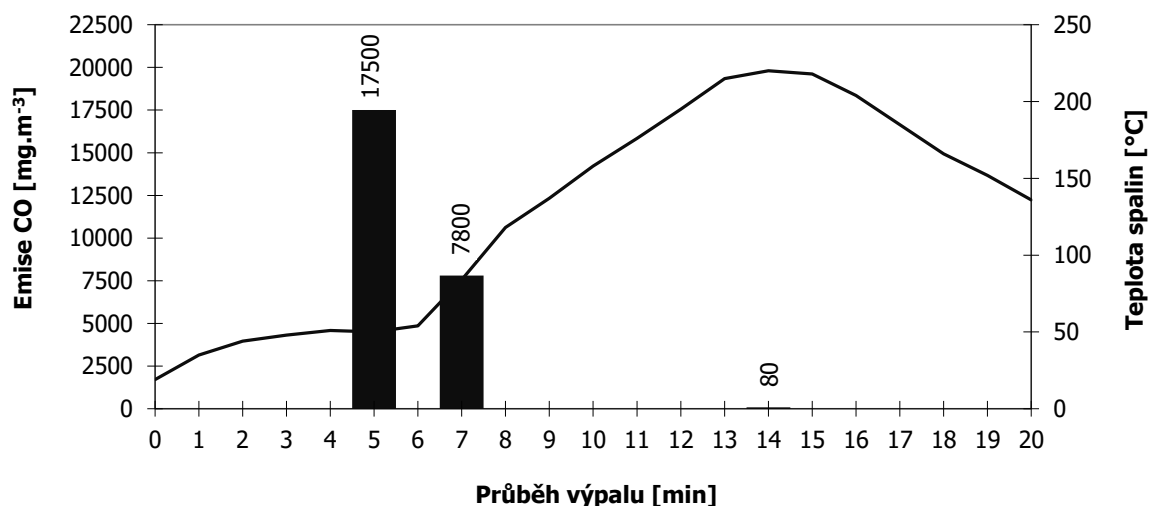


Obrázek 158 Vypálená vsázka

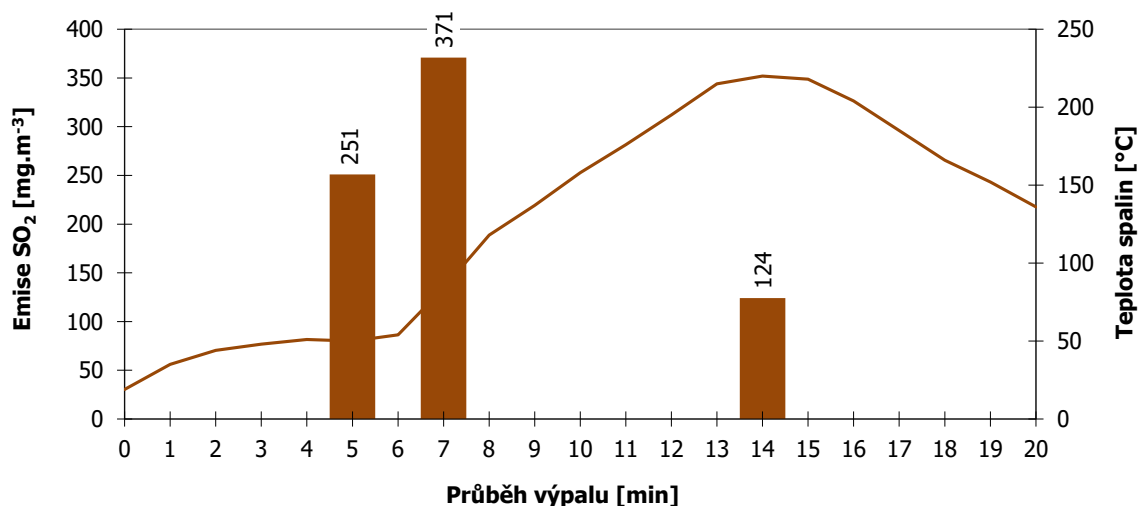
Při výpalu byly zaznamenávány i hodnoty emisí škodlivin v kouřových plynech. Pro hodnocení byly použity limitní hodnoty pro spékací rošty, používané v průmyslu především při aglomeraci železných rud. Tyto hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 22 Limitní hmotnostní koncentrace emisí dle NV č. 353/2002 Sb.

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



Obrázek 159 Emise CO v kouřových plynech



Obrázek 160 Emise SO₂ v kouřových plynech

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

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



Obrázek 161 Hodnocení výpalu



Obrázek 162 Drobný spečenec

21.2 Výsledky a diskuse

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

Tabulka 23 Výsledky stanovení fyzikálně-mechanických parametrů vyrobeného kameniva

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

Stanovené parametry kameniva ukazují, že původní frakce 8-16 mm dosahuje nejvyšších hodnot odolnosti proti drcení. Zrna jsou celistvá s uzavřenou pórovitostí a jsou jak pevná, tak méně nasákavá. Zrna 1–8 jsou z části tvořena smrštěnými zrny původní frakce 8–16 mm a z části zrny, která vznikla drcením spečenců. Tato jsou často narušena, mají nižší pevnost a vyšší nasákavost.

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

Z hlediska vlivu vyrobeného kameniva na životní prostředí byla pozornost věnována zkouškám ekotoxicity dle Vyhl. č. 294/2005 Sb.

Tabulka 24 Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby (*Poecilia reticulata*)

| | Kontrola | Kamenivo |
|--|----------|----------|
| Mortalita ryb za 96 hod (ks)/ počet ryb v testu (ks) | 0/10 | 0/10 |
| Mortalita ryb za 96 hod (%) | 0 | 0 |

Tabulka 25 Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus – Zkouška akutní toxicity

| | Kontrola | Kamenivo |
|---|----------|----------|
| Imobilizace perlooček za 48 hod (ks) / počet perlooček v testu (ks) | 0/20 | 1/60 |
| Mortalita perlooček za 48 hod (%) | 0 | 1,7 |

Tabulka 26 Test inhibice růstu sladkovodní řasy (*Scenedesmus subspicatus*)

| | Kontrola | Kamenivo |
|-------------------------------------|----------|----------|
| Vyhl. č. 294/2005 Sb. | <30% | <30% |
| Ø inhibice/stimulace růstu řasy (%) | / | -0,4 |

Tabulka 27 Test inhibice růstu kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*)

| | Kontrola | Kamenivo |
|---------------------------------------|----------|----------|
| Vyhl. č. 294/2005 Sb. | <30% | <30% |
| Ø inhibice/stimulace růstu kořene (%) | / | 2,7 |

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

21.3 Závěry

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

Při ověřovací zkoušce výroby bylo získáno umělé kamenivo, jehož frakce 8-16 mm dosahuje odolnosti proti drcení 4,0 MPa, sypané objemové hmotnosti ve volně sypaném stavu 610 kg/m³ a v setřeseném stavu 740 kg/m³. Při posuzování vlivu umělého kameniva na životní prostředí z pohledu zkoušek ekotoxicity splnilo kamenivo požadavky legislativy. Vyrobené kamenivo je dále využitelné např. i ve vysokopevnostních lehkých betonech. V rámci experimentů bylo prokázáno, že při použití vyšší dávky cementu, nižšího vodního součinitele, vyšší dávky superplastifikátoru, lze dosáhnout krychelných pevností až 56 MPa při objemové hmotnosti 1930 kg/m³. [75]

22 DISKUZE VÝSLEDKŮ

22.1 SYNTÉZA TOBERMORITU

Při porovnání tří vybraných zástupců křemičitých složek, kterými byly vysokoteplotní popílek, křemičitý písek a mikrosilika bylo zjištěno, že při **použití vysokoteplotního popílku** vznikal tobermorit v nejvyšším množství. Charakter oxidu křemičitého a obsah oxidu hlinitého v popílku urychloval jeho krystalizaci. Mineralogie vzorku, **zhotoveného z křemičitého písku**, poukazuje na nízkou rozpustnost křemene. Důsledkem byla absence Si^{4+} iontů potřebných na vznik CSH fází, zejména tobermoritu. Vzorky **s obsahem mikrosiliky**, jako křemičité látky, se vyznačovaly vysokým obsahem amorfni fáze. Příčinou je vysoká rozpustnost amorfniho křemičitanu. Ten vytvářel s portlanditem vysoko-křemičité CSH fáze, které dále na tobermorit téměř nekystalizovaly. Obecně tak lze konstatovat, že při řešení problematiky syntézy tobermoritu je jedním z nejdůležitějších parametrů rozpustnost křemičité složky. Ta určuje podíl Si iontů v CSH fázích, a tak i podíl tobermoritu ve finálním produktu.

V rámci studia substituce křemičitého písku vysokoteplotním popínkem v kombinaci s popínkem fluidním bylo zjištěno, že **fluidní popílek** významně zvyšuje pevnost v prostém tlaku. Především u vzorků čistě na bázi vysokoteplotního popílku došlo u příměsí fluidního popílku 30 a 50 % až ke 2,5násobnému zvýšení pevností. Fluidní popílek má také pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu. Síranové ionty, obsažené ve fluidním popínku ve formě anhydritu, stimulují tvorbu CSH fází a její krystalizaci na tobermorit. Z výsledků XRD a SEM analýzy vyplývá, že nejvhodnější variantou, je příměs fluidního popílku v rozmezí 10 až 30 % hm. směsi křemičité složky. Dále lze konstatovat, že **mísení krystalických a amorfních zdrojů křemíku** má pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu. Ideální poměr je mezi 25–50 % mletého křemičitého písku a 75–50 % vysokoteplotního popílku.

V rámci řešení otázky dalších potenciálně vhodných křemičitých složek pro výrobu pórobetonu bylo zjištěno, že **mleté obalové sklo** je velmi perspektivním materiálem. Je vysoce reaktivní a jeho 100% náhradou za písek při výrobě vzorků, bylo dosaženo kompaktnější a pevnější struktury s vysokým podílem tobermoritu. Mleté obalové sklo tak bylo podrobena dalšímu zkoumání při ověření vlivu jemnosti mletí obalového skla při postupné náhradě křemičitého písku. Za maximální substituci písku sklem lze považovat 25 %. **Zvýšení měrného povrchu** z $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ na $6100 \text{ cm}^2/\text{g}$ mělo sice za následek výrazné zvýšení množství tobermoritu ve vzorku, současně však došlo ke snížení pevnosti v tlaku.

Před započítím experimentálního ověřování vlivu druhotných surovin na vlastní autoklávovaný pórobeton byla pozornost zaměřena na **konzistenci**, jednoho z důležitých faktorů, ovlivňujících tvorbu pórové struktury. Zásadní vlastností vstupních surovin je nasákavost. Ta ovlivňuje spotřebu záměsové vody a snižuje pevnosti pórobetonu. Z testovaných surovin jsou referenčnímu křemičitému písku chemicky a strukturálně nejbližší

recyklované sklo a uhelná škvára. Popeloviny z fluidního spalování naopak velmi zvyšovaly spotřebu vody a negativně ovlivňovaly viskozitu směsi. Z dosažených výsledků lze při 30% náhradě písku druhotnou surovinou doporučit vodní součinitel 0,47 pro recyklované sklo a uhelnou škváru, 0,59 pro ložový popel a 0,70 pro fluidní popílek.

22.2 PÓROBETON

V úvodu byly ověřeny fluidní popeloviny, škvára ze spalovny komunálního odpadu a recyklát z obalového skla. **Recyklované sklo** lze využít až do 30 % jako příměs se zachováním pevnosti v tlaku a do 10 % se zvýšením pevnosti v tlaku. Fluidní popeloviny lze využít do 10 % jako příměs se zachováním pevnosti v tlaku. Škvára ze spalování komunálního odpadu lze využít do 10 % jako příměs se zvýšením pevnosti v tlaku.

Jednou ze zajímavých oblastí zájmu byly také **odpady ze sléváren**, které často obsahují vysoký podíl SiO_2 . Na základě provedených experimentů lze říct, že všechny použité druhotné suroviny z metalurgického průmyslu měly pozitivní vliv na fyzikálně mechanické vlastnosti vzorků a jeho mikrostrukturu. **Vyždívka silica** zvyšuje pevnost vzorků až o 40 %, z důvodu vysokého obsahu oxidu hlinitého. **Pánvová struska** zvyšuje pevnost vzorku až do 30% náhrady. **Slévárenský písek** má minimální vliv na pevnosti a mikrostrukturu vzorku a předpokládá se, že jeho náhrada za křemičitý písek je možná ve vyšším množství než 30 %. Náhrada **šamotovými valounky** má pozitivní vliv na pevnosti vzorků, z důvodu vysokého obsahu oxidu hlinitého v surovině.

Závěrečnou fází laboratorního ověřování vlivu druhotných surovin na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu bylo ověření **vlivu substituce pojiv fluidním popílkem**. Výzkum se zabýval studiem možnosti náhrady vápna a cementu pomocí fluidního úletového popílku. Možnost náhrady vápna a cementu pomocí fluidního úletového popílku je možná až do 30 %. Při této substituci je zachována stejná nebo mírně snížená hodnota pevnosti v tlaku oproti referenčnímu vzorku, současně je zachován obsah tobermoritu v pórobetonu. Výsledky ukázaly vysoký potenciál využití fluidního úletového popílku v technologii výroby pórobetonu. Závěrečným cílem této části práce bylo prokázání **přenositelnosti výsledků do poloprovozních zkoušek formou technologických odlevů** autoklávovaného pórobetonu přímo v podmínkách výrobního závodu. V rámci tohoto ověření se pozornost zaměřila kromě prokázání využitelnosti pórobetonové drtě hlavně na ověření využitelnosti fluidního popílku jako 20% náhrady pojiv. Provedené poloprovozní testy technologie výroby pískového pórobetonu s druhotnými surovinami byly úspěšné a podařilo se vyrobit nový pórobetonový dílec třídy P2-440.

22.3 UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ – POPÍLKOVÝ STŘEP

V úvodní části bylo řešení zaměřeno na **vliv charakteru popílku na slinování**. Zkoušky ukázaly, že podíly Fe_2O_3 a CaO v popílku výrazně ovlivňují jeho stabilitu při žhání. Spékaná kameniva na bázi fluidních popílků jsou obecně komplikací a často dochází náhle k výraznému slnutí nebo až tavení. Nejvyšší kvalita kameniva lze očekávat na bázi kvalitních popílků s vysokým obsahem mullitu.

Při hodnocení **vlivu jemnosti popílku** na kvalitu popílkového střepu bylo zjištěno, že vytříděný jemný podíl popílku vytvoří při výpalu pevnější a kompaktnější strukturu střepu s uzavřenou pórovitostí. Hrubý podíl popílku nad 0,063 mm není schopen vytvořit tak kvalitní strukturu a dosahuje významně nižších pevností. V další části řešení se pozornost věnovala vlivu zrnitosti popílků z různých míst odběru, kdy bylo potvrzeno, že výroba umělého spékaného kameniva je možná pouze z jemných úletových popílků.

V návaznosti na problematiku vlivu charakteru popílku na slinování se dále pozornost zaměřila na kombinaci vlivu charakteru popílku a vlivu příměsi jílu při současném ověření vlivu vypalovací teploty. Studie ukázala, že **teplota výpalu** hraje při tvorbě struktury popílkového střepu důležitou roli. Postupné zvyšování teploty výpalu až do optimální hodnoty 1200 °C u vzorků postupně způsobilo dvojnásobné zvýšení pevnosti v tlaku v porovnání s teplotou 1150 °C. Z výsledků vyplývá, že kvalitní strukturu lze dosáhnout využitím popílků s podílem zrn pod 0,045 mm nad hodnotu 45 %. Významnými podmínkami jsou také více než 45% podíl SiO_2 , méně než 10 % Fe_2O_3 a přítomnost amorfnní hlinito-křemičité fáze nad 50 %. Vzorky na bázi fluidního popílku dosahovaly nesrovnatelně nižších pevností v tlaku. Příměs jílu Ge měla pozitivní efekt na pevnost struktury zejména u vysokoteplotních popílků.

Studie vlivu **příměsi mikrosiliky a železitého odpadu** na kvalitu střepu ukázala, že příměs **mikrosiliky** jednoznačně zlepšuje kvalitu popílkového střepu. Bylo dosaženo vyšších pevností a nižší nasákavosti než při použití čistého popílku. Příměs Fe_2O_3 se nepodílela na tvorbě taveniny, zůstala téměř v nezměněné formě jako plnivo a částečně oslabovala strukturu.

22.4 UMĚLÉ KAMENIVO Z POPÍLKŮ – POLOPROVOZNÍ ZKOUŠKY

V první fázi byl studován **vliv typu granulačního zařízení** na kvalitu sbalků. Jak bylo prokázáno na provedených zkouškách, kvalitnější zrna z hlediska odolnosti proti drcení vznikají na **granulačním talíři**. Tímto způsobem sbalkování vznikají zrna kompaktnější s hutnou a pevnou strukturou na rozdíl od **granulace pomocí válců**, kde je pravděpodobnější vznik kaveren a nestejnorodosti struktury. Výsledky také prokázaly, že fluidní popílků jsou pro výrobu kameniva za studena vhodné. Následující část řešení, věnující se vlivu typu granulačního zařízení na výpal a výsledné kamenivo ukázala na potenciální rizika granulace na **granulačních válcích**. Jejich výhodou sice vyšší výkon ve vztahu k velikosti a pořizovacích nákladů,

Negativem je však nižší kvalita pelet, které se mohou při manipulaci a výpalu drtit, nutnost výměn pryžových dezénů a produkce úzké frakce. **Granulační talíře** produkují ideální pelety, avšak pro zajištění stejné produkce je třeba nesrovnatelně většího zařízení. Rozdíl v kvalitě vyrobeného kameniva není výrazný. Jednou ze zásadních oblastí řešení je **vliv popeloviny** na kvalitu spékaného kameniva. **Vysokoteplotní popílký** vzhledem k vysokému procentu amorfni křemičité fáze zaručují vyšší pevnosti, nízké nasákavosti vsázky i kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí. **Fluidní popílký** svou neuspořádanou strukturou a obsahem volného vápna způsobují vysokou potřebu záměsové vody, která zvyšuje spotřebu energie při výpalu a vytvoření méně kvalitního zrna s otevřenou pórovitostí. Dalším výrazným negativem jsou pochopitelně emise SO_2 , vznikající při tepelném procesu samovýpalu. Při řešení problematiky **vlivu alternativních paliv** na kvalitu kameniva experimenty ukázaly, že kromě palivové složky disponují některé alternativní suroviny i vysokou ztrátou sušením. Ta výrazně ovlivňuje průběh granulace a následný výpal. Jako méně vhodné se tak z technologického hlediska ukázaly především **kaly z čistírny odpadních vod a papírenského průmyslu**. Kromě standardně používaného uhelného prachu lze doporučit využití i **černouhelného popílký** s nadlimitním obsahem spalitelných látek nebo **černouhelnou hlušinu**. Optimální alternativní korekční složkou je **hnědouhelná hlušina**, která obsahuje dostatečné množství spalitelných látek a jílovou složku, která zvyšuje jak manipulační, tak i konečné pevnosti. Je tak získáno umělé kamenivo srovnatelných vlastností jako kamenivo korigované jemným uhelným prachem. Současně lze konstatovat, že nebyl prokázán negativní vliv na životní prostředí.

Na základě provedených zkoušek byl pro praktické ověření výroby umělého kameniva **v horizontální peci** vybrán hnědouhelný vysokoteplotní popílek s korekcí spalitelných látek mletou hnědouhelnou hlušinou. Při ověřovací zkoušce výroby bylo získáno umělé kamenivo, jehož frakce 8-16 mm dosahuje odolnosti proti drcení 4,0 MPa, sypané objemové hmotnosti ve volně sypaném stavu 610 kg/m^3 a v setřeseném stavu 740 kg/m^3 . Při posuzování vlivu umělého kameniva na životní prostředí z pohledu zkoušek ekotoxicity splnilo kamenivo požadavky legislativy. Vyrobené kamenivo je dále využitelné např. i ve vysokopevnostních lehkých betonech. V rámci experimentů bylo prokázáno, že při použití vyšší dávky cementu, nižšího vodního součinitele, vyšší dávky superplastifikátoru, lze dosáhnout krychelných pevností až 56 MPa při objemové hmotnosti 1930 kg/m^3 . [75]

23 ZÁVĚR

Habilitační práce si kladla za cíl **shrnutí dosavadních výsledků autora v oblasti výzkumu ověření možnosti efektivního využití druhotných surovin ve vybraných lehkých stavebních hmotách**. Pozornost byla zaměřena na dva hlavní metodicky zvolené typy:

- autoklávovaný pórobeton, jako stavební materiál s přímým vylehčením,
- umělé kamenivo ze spékaných popílků jako surovinová komponenta pro využití formou nepřímého vylehčení například lehčených betonů.

V případě pórobetonu se jednalo o **prokázání vlivu vybraných druhotných surovin na strukturu a vlastnosti vápeno-silikátového kompozitu**. Metodickým postupem ve dvou krocích, vytvářením v autoklávovacích kapslích, a následně hydrotermálním ošetřením **pórobetonu** v laboratorním autoklávu. Důraz byl kladen na studium tvorby minerálu tobermoritu jako hlavního nositele pevnosti pórobetonu a na vlastní fyzikálně-mechanické vlastnosti. Dosažené poznatky, které jsou podrobně uvedeny v publikacích a v příslušných kapitolách a diskuzi výsledků této práce, lze v oblasti výzkumu **pórobetonu** obecně a stručně shrnout do následujících bodů:

- **vysokoteplotní popílek** jako surovinová složka umožňuje vznik tobermoritu ve vyšší míře, než v případě křemičitého písku nebo mikrosiliky, u které je vznik tobermoritu velmi obtížný.
- **mísení krystalických a amorfních zdrojů křemíku** má pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu. Ideální poměr byl prokázán při podílu křemičitého písku a vysokoteplotního popílků 25:75 – 50:50 (% hm. suché směsi křemičitých složek).
- **fluidní popílek** jako surovinová složka významně zvyšuje pevnost v prostém tlaku a má pozitivní vliv na tvorbu tobermoritu. Náhrada pojiv v autoklávovaném pórobetonu je možná do 30 %.
- **obalové sklo** (mleté) umožňuje dosáhnout kompaktnější a pevnější struktury s vysokým podílem tobermoritu. Maximální substituce křemičitého písku je 25 %.
- **zvýšení měrného povrchu** křemičitých složek z 300 m²/kg na 610 m²/kg zvýší množství tobermoritu v materiálu, současně však sníží pevnost v tlaku vápeno-silikátových kompozitů.
- **škvára ze spalování komunálního odpadu** (mletá) je pro zvýšení pevnosti v tlaku využitelná jako maximálně 10% příměs k suchým složkám referenční receptury autoklávovaného pórobetonu.
- **vyzdívka silica** (mletá) při 30% substituci křemičitého písku zvyšuje pevnost v tlaku pórobetonu až o 40 %.
- **pánvová struska** (mletá) zvyšuje pevnost vzorku až do 30% náhrady.

- **slévárenský písek** (mletý) má minimální vliv na pevnosti a mikrostrukturu vzorku křemičitý písek lze nahradit do 30 % hmotnosti.
- **šamotové valounky** (mleté) i při 30% substituci křemičitého písku zachovávají pevnosti v tlaku pórobetonu.

Dílčím cílem je z hlediska metodického **prokázání míry přenositelnosti laboratorně získaných výsledků do technologických odlevů** a procesu autoklávování pórobetonu v podmínkách výrobního závodu. V rámci tohoto ověření podařilo prokázat využitelnost pórobetonové drtě (12 % hm. ze suchých složek) a fluidního popílku (20 % hm. pojiv). Úspěšně se podařilo vyrobit autoklávovaný pórobeton třídy P2-440.

U umělého kameniva bylo dílčím cílem nejprve **prokázání vlivu druhotných surovin na strukturu a vlastnosti popílkového střepu**, vypalovaného v muflové peci a následně na vlastnosti **granulovaného umělého kameniva**, vyrobeného samovypálem na aglomeračním roštu. Závěry experimentálních zkoušek lze shrnout následovně:

- **slinování popílků** je významně ovlivněno jejich charakterem. Důležité jsou podíly Fe_2O_3 a CaO, které snižují teplotu slinování.
- **vysokoteplotní popílků** vzhledem k vysokému procentu amorfni křemičité fáze zaručují vyšší pevnosti, nízké nasákavosti čerstvých pelet i vypáleného kameniva a vytvoření kvalitního zrna s uzavřenou pórovitostí.
- **fluidní popílků** neuspořádanou strukturou a obsahem volného vápna způsobují vysokou potřebu záměsové vody, která zvyšuje spotřebu energie při výpalu a vytvoření méně kvalitního zrna vypáleného kameniva s otevřenou pórovitostí. Jsou však vhodné pro výrobu kameniva studenou cestou. Reakcí vlastních pojivových složek zajišťují vyšší pevnost zrn při nižší dávce přidaných pojiv než v případě vysokoteplotních popílků.
- **jemnost popílku** je důležitá pro vytvoření pevnější a kompaktnější struktury střepu s uzavřenou pórovitostí. Hrubý popílek s převládajícími zrny nad 0,063 mm dosahuje významně nižších pevností.
- **příměs jílu Ge** (montmorilloniticko-illitický) má pozitivní efekt na pevnost struktury zejména u vysokoteplotních popílků.
- **alternativních paliva** měla ve většině případů pozitivní vliv na pevnost umělého kameniva. Optimální alternativní korekční složkou je mletá **hnědouhelná hlušina**. Efektivní je využití **černouhelného popílku** s nadlimitním obsahem spalitelných látek, případně mletá **černouhelná hlušina**. Nevhodné jsou **kaly z čistírny odpadních vod a papírenské kaly**.
- **technologické výpaly** kameniva na segmentu aglomeračního roštu vytvořily kamenivo, jehož frakce 8-16 mm dosahuje odolnosti proti drcení stlačením ve válci 4,0 MPa, sypané hmotnosti ve volně sypaném stavu 610 kg/m^3 a v setřeseném stavu 740 kg/m^3 a které

splňuje limity vlivu na životní prostředí. S vyrobeným kamenivem lze dosáhnout krychelných pevností betonu až 56 MPa při objemové hmotnosti 1840 kg/m³.

Výsledky práce přinášejí relativně obsáhlý soubor poznatků o vlivu druhotných surovin na strukturu a vlastnosti zkoumaných lehkých stavebních hmot. Z hlediska plnění dílčích cílů bylo dosaženo řady hodnotných výsledků. Z hlediska metodického byla prokázána přenositelnost experimentálních laboratorních výsledků do technologických výrobních podmínek.

Výsledky potvrzují, že možnosti využití druhotných surovin pro výrobu lehkých stavebních hmot jsou široké a perspektivní. Druhotné suroviny nejsou jen levnější alternativou primárních surovin, schopných dosahovat obdobných parametrů, ale mnohdy umožňují zefektivnění technologie výroby, dosahují vyšších užitných vlastností stavebního materiálu, a kromě snížení výrobních nákladů eliminují negativní dopady lidské činnosti na životní prostředí.

24 ZDROJE

- [1] STRIPPLE, H., LJUNGKRANTZ, C., GUSTAFSSON, T., ANDERSSON, R. CO₂ uptake in cement-containing products. *Swedish Environmental Research Institute Ltd.*, B 2309, 1-66, 2018.
- [2] MITSUDA, T.; SASAKI, K.; ISHIDA, H. Phase Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 1858–1863, 1992. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb07208.x
- [3] HARTMANN, A. *Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung*. 2004. Disertační práce. Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover. Vedoucí práce Prof. Dr. J.-Ch. Buhl
- [4] HARTMANN, A.; BUHL, J.-Ch.; VAN BREUGEL, K. Structure and phase investigations on crystallization of 11 Å tobermorite in lime sand pellets. *Cement and Concrete Research*. 2007, 37(1), 21-31. ISSN 00088846. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.007.
- [5] KIKUMA, J.; TSUNASHIMA, M.; ISHIKAWA, T.; MATSUNO, S.; OGAWA, A.; MATSUI, K.; SATO, M. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011, 184(8), 2066-2074. ISSN 00224596. doi:10.1016/j.jssc.2011.05.061.
- [6] MOUMIN, G.; RYSSEL, M.; ZHAO, L.; MARKEWITZ, P.; SATTLER, C.; ROBINIUS, M.; STOLTEN, D. CO₂ emission reduction in the cement industry by using a solar calciner. *Renewable Energy*, 145, 1578-1596. doi:10.1016/j.renene.2019.07.045
- [7] HE, Z.; ZHU, X.; WANG, J.; MU, M.; WANG, Y. Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production. *Construction And Building Materials*, 211, 965-973. 2019. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289
- [8] THOMAS, M.; JEWELL, R.; JONES, R. Coal fly ash as a pozzolan. In *Coal Combustion Products (CCP's)* 121-154, 2017. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-08-100945-1.00005-8
- [9] SONG, Y.; GUO, C.; QIAN, J.; DING, T. Effect of the Ca-to-Si ratio on the properties of autoclaved aerated concrete containing coal fly ash from circulating fluidized bed combustion boiler. *Construction And Building Materials*, 83, 136-142. 2015. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.077
- [10] NARAYANAN, N.; RAMAMURTHY, K. Structure and properties of aerated concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 22(5), 321-329. 2000. doi:10.1016/S0958-9465(00)00016-0
- [11] SHAN, Y.; LIU, Z.; & GUAN, D. CO₂ emissions from China's lime industry. *Applied Energy*, 166, 245-252. 2016. doi:10.1016/j.apenergy.2015.04.091
- [12] KIKUMA, J.; TSUNASHIMA, M.; ISHIKAWA, T.; MATSUNO, S.; OGAWA, A.; MATSUI, K.;

- SATO, M. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction of Tobermorite Formation Process Under Autoclave Condition, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010) 2667–2674, 2010. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03815.x
- [13] GAZDIČ, D.; FRIDRICOVÁ, M.; KULÍSEK, K.; VEHOVSKÁ, L. The Potential Use of the FBC Ash for the Preparation of Blended Cements. *Procedia Engineering*, 180, 1298-1305. 2017. doi:10.1016/j.proeng.2017.04.292
- [14] HUANG, X.; NI, W.; CUI, W.; WANG Z.; ZHU L. Preparation of autoclaved aerated concrete using copper tailings and blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 27(1), 1-5, 2012. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.034.
- [15] CAI, L.; MA, B.; LI, X.; LV, Y.; LIU, Z.; JIAN S. Mechanical and hydration characteristics of autoclaved aerated concrete (AAC) containing iron-tailings: Effect of content and fineness. *Construction and Building Materials*, 128, 361-372, 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.031
- [16] QU, X.; ZHAO, X. Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete – A review. *Construction And Building Materials*, 135, 505-516. 2017. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.208
- [17] WANG, S.; PENG, X.; TANG, L.; ZENG, L.; LAN, C. Influence of inorganic admixtures on the 11Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis. *Construction and Building Materials*. 60, 42-47. 2014. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.03.002. ISSN 09500618.
- [18] WALCZAK, P.; SZYMAŃSKI P.; RÓŻYCKA, A. Autoclaved Aerated Concrete based on Fly Ash in Density 350kg/m³ as an Environmentally Friendly Material for Energy – Efficient Constructions. *Procedia Engineering*. 122, 39-46. 2015. doi:10.1016/j.proeng.2015.10.005. ISSN 18777058.
- [19] YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S.; MACKENZIE, K.J.D. Synthesis of 11Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International*. 36(1), 203-209. 2010. ISSN 02728842. doi:10.1016/j.ceramint.2009.07.004.
- [20] SHAW, S.; CLARK, S.M.; HENDERSON, C.M.B.; Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O) and xonotlite (Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂): an in situ synchrotron study, *Chemical geology*. 167, p. 129 – 140, 2000.
- [21] TUNEGA, D.; ZAOUI, A.; Understanding of Bonding and Mechanical Characteristics of Cementitious Minerals Tobermorite From First Principles, *Journal of Computational Chemistry* 32, pp. 306 – 314, 2011.
- [22] TAYLOR, H.F.W. The calcium silicate hydrates, H.F.W. Taylor (Ed.), *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London (1964), pp. 168-232
- [23] BARNES, S. M. W.; SCHEETZ B. The Chemistry of Al-Tobermorite and its Coexisting Phases AT 175 °C. *Proceeding Library Archive*, 179-243, 1989. doi:10.1557/PROC-179-243

- [24] PETROV, I.; SCHLEGEL, E. Application of automatic image analysis for the investigation of autoclaved aerated concrete structure. *Cement And Concrete Research*, 24(5), 830-840, 1994. doi:10.1016/0008-8846(94)90003-5
- [25] KANEHIRA, S.; KANAMORI, S.; NAGASHIMA, K.; SAEKI, T.; VISBAL, H.; FUKUI, T.; HIRAO, K. Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 296–303, 2013. doi:10.1016/j.jascer.2013.08.001.
- [26] KLIMESCH, D.S.; RAY, A. Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving. *Cement and Concrete Research.*, 28(9), 1317-1323, 1998. doi:10.1016/S0008-8846(98)00111-2. ISSN 00088846.
- [27] ISU, N.; ISHIDA, H.; MITSUDA, T. Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation. *Cement and Concrete Research*. 1995, 25(2), 243-248. ISSN 00088846. doi:10.1016/0008-8846(95)00003-8.
- [28] HOUSTON J.H.; MAXWELL R.S.; CARROLL S.A.; Transformation of meta-stable calcium silica hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions*, 10, 2009.
- [29] HUBER M.; FEHR K.T.; ZUEM S.G. Kinetics of Al-tobermorite formation under hydrothermal conditions, *Proceedings of Joint 6th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 4th International Conference on Solvo-Thermal Reactions*, Tokyo, Japan, 274-277, 2000.
- [30] ROBL T.; MAHBOUB K.; STEVENS W.; RATHBONE R. Fluidized Bed Combustion Ash Utilization: CFBC Fly Ash as a Pozzolanic Additive to Portland Cement Concrete, *Second international conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Ankona, Italy, 2010, ISBN 978-1-4507-1488-4.
- [31] KURAMA H.; TOPÇU I.B.; KARAKURT C. Properties of autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2009, pp. 767 – 773.
- [32] SONG, Y.; GUO, C.; QIAN J.; DING, T. Effect of the Ca-to-Si ratio on the properties of autoclaved aerated concrete containing coal fly ash from circulating fluidized bed combustion boiler. *Construction and Building Materials*. 83, 136-142. 2015. ISSN 09500618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.077.
- [33] CHEN, Y.; KO, M.; CHANG J.; LIN, C. Recycling of desulfurization slag for the production of autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*. 2018, 158, 132-140. ISSN 09500618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.195.
- [34] CHI, M. Synthesis and characterization of mortars with circulating fluidized bed combustion fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Construction And Building Materials*, 123, 565-573. 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.071
- [35] HAASTRUP, S.; BØDKER, M. S.; HANSEN, S. R.; YU, D.; YUE, Y. Impact of amorphous micro silica on the C-S-H phase formation in porous calcium silicates. *Journal of Non-*

- Crystalline Solids*. 481. 556-561. 2018. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.051
- [36] ZHANG, Z., QIAN, J., YOU, C., HU, C. Use of circulating fluidized bed combustion fly ash and slag in autoclaved brick. *Construction And Building Materials*. 35, 109-116. 2012. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.03.006
- [37] J. FLEISCHHACKER Vliv technologie výroby popílkového pórobetonu na vznik tobermoritických fází. Brno, 2016. 103 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [38] MOSTAFA, N. Y. Influence of air-cooled slag on physicochemical properties of autoclaved aerated concrete, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1349–1357, doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.011.
- [39] ALEXANDERSON, J. Relations between structure and mechanical properties of autoclaved aerated concrete, *Cement and Concrete Research*, 9 (1979) 507–514, doi:10.1016/0008-8846(79)90049-8.
- [40] MATSUI, K.; KIKUMA, J.; TSUNASHIMA, M.; ISHIKAWA, T.; MATSUNO, S.; OGAWA, SATO, A. M. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 510–519. 2011. doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.022.
- [41] HOUSTON, J. R.; MAXWELL, R. S.; CARROLL, S. A. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions*, 10 (2009), 1, doi:10.1186/1467-4866-10-1
- [42] YANG, W.; ZHANG, L.; WANG, X.; REN, Y.; LIU, X.; SHAN, Q. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment, *ISIJ International*, 53 (2013) 1401–1410, doi:10.2355/isijinternational.53.1401
- [43] DILMORE, R.M.; NEUFELD, R.D. Autoclaved aerated concrete produced with low NOx burner/selective catalytic reduction fly ash, *Journal of energy engineering-asce*, ISSN:0733-9402, 2001, 127, 2, 37-50, doi:10.1061/(ASCE)0733-9402(2001)127:2(37)
- [44] HOLT, E.; RAIVIO, P. Use of gasification residues in aerated autoclaved concrete, *Cement and concrete research*, ISSN:0008-8846, 2005, 35, 4, 796-802, doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.005
- [45] SMARZEWSKI, P., BARNAT-HUNEK, D. Mechanical and durability related properties of high performance concrete made with coal cinder and waste foundry sand. *Construction and Building Materials*, 121, 9-17. 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.148
- [46] WANG, C.; NI, W.; ZHANG, S.; WANG, S.; GAI, G.; WANG, W. Preparation and properties of autoclaved aerated concrete using coal gangue and iron ore tailings. *Construction and Building Materials*, 104, pp. 109-115. 2016.
- [47] ČEZ [online]. 2008 [vid. 7 April 2008]. Dostupné z: <http://www.cez.cz>

- [48] FEČKO, P.; Popílky. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [49] VALMARI, T.; KAUPPINEN, E. I.; KURKELA, J.; JOKINIEMI, J. K.; SFIRIS, G.; REVITZER, H. Fly ash formation and deposition during fluidized bed combustion of willow. *Journal Of Aerosol Science*, 29(4), 445-459. 1998. doi:10.1016/S0021-8502(97)10021-0
- [50] BALKOVIC, S.; DRÁBIK, M. *Fluidný popolček vo výrobe pórobetónu*. SILITECH. 2010, 7.
- [51] MELICHAR, T.; BYDŽOVSKÝ, J.; KEPRDOVÁ, Š. Study of alternative raw materials parameters for modification of cement bonded particleboards composition. *Advanced Materials Research*, 2013, 688(2013), č. 03, s. 139-145. ISSN: 1022- 6680.
- [52] MELICHAR, T.; BYDŽOVSKÝ, J. Study of the parameters of lightweight polymer- cement repair mortars exposed to high temperatures. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 395(2013), č. 08, s. 429-432. ISSN: 1660- 9336.
- [53] GUO, X.; SONG, M. Micro-nanostructures of tobermorite hydrothermal-synthesized from fly ash and municipal solid waste incineration fly ash. *Construction and Building Materials*, 191, pp. 431-439. 2018.
- [54] ZACH, J.; SEDLMAJER, M.; DUFEK, Z.; BUBENÍK, J. Development of light-weight concrete with utilization of foam glass based aggregate. *Solid State Phenomena*, 2018, 276, č. 1, s. 276-281. ISSN: 1662-9779.
- [55] DOBEŠ, J. The possibilities of utilization of scoria from high-temperature combustion of coal. Bakalářská práce. Fakulta chemická, Univerzity of Technology, Brno. 2013.
- [56] CHUCHOLOWSKI, C.; HOLGER, M.; THIENEL, K.; Improving the recyclability, environmental compatibility, and CO₂ balance of autoclaved aerated concrete by replacing sulfate carrier and cement with calcined clays. *Ce/papers*. 2 (2018) 503-512. doi:10.1002/cepa.846.
- [57] ZHENG, K. Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali–silica reaction. *Cement and Concrete Composites*, 67, 30-38. 2016. doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008
- [58] SIDDIQUE, R.; NOUMOWE, A. Utilization of spent foundry sand in controlled low-strength materials and concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, 53 (2008) 27–35, doi:10.1016/j.resconrec.2008.09.007
- [59] LEE, H.; HANIF, A.; USAMAN, M.; SIM, J.; OH, H. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. *Journal of Cleaner Production*, 170, 683-693. 2018. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.133
- [60] AGGARWAL, Y.; SIDDIQUE, R. Microstructure and properties of concrete using bottom ash and waste foundry sand as partial replacement of fine aggregates, *Construction and Building Materials*, 54 (2014) 210–223, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.051
- [61] JANČARA, D.; TVARDEK, P.; HAŠEK, P. Pouring ladles in acelormital Ostrava steel plant utilization of new insulation layer, *Metal*, Hradec and Moravici 2008.

- [62] GUNAY, Y.; AYDILEK, A. H.; DEMIRKAN, M. M. Geoenvironmental behavior of foundry sand amended mixtures for highway subbases, *Waste Management*, 26 (2006) 932–945, doi:10.1016/j.wasman.2005.06.007
- [63] ADOLF, Z.; SUCHÁNEK, P.; HUSA, I. The influence of carbon content on the corrosion of mgo-c refractory material caused by acid and alkaline ladle slag, *SLAG, Materials and technology*, 42 (2008) 131–133, ISSN 1580–2949
- [64] SCHOENBERGER, H. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. *Publication of EC: European Commission*, Joint Research Centre, IPTS, European IPPC Bureau. 2001.
- [65] ČERNÝ, V. Kameniva ze spékaných popílků. *Sborník Juniorstav 2007*. Brno, VUT Brno. 2007. 277 – 277. ISBN 978-80-214-3337-3.
- [66] VYVÁŽIL, M., LEDEREROVÁ, J., LEBER, P. Technologická vhodnost vedlejších energetických produktů pro výrobu umělého kameniva. *XII. International conference of research institute of building materials*. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot. 2008. ISBN 978-80-254-2029-4.
- [67] CLARKE, J.L. *Konstrukční lehké betony*. Glasgow, UK – Blackie Academic and Professional, 1993.
- [68] BALTAKYS K., SIAUCIUNAS R. Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process, *Cement and Concrete Research*. 40, 2010, pp. 376 – 383.
- [69] WALCZAK, P.; SZYMAŃSKI, P.; RÓŻYCKA A. Autoclaved Aerated Concrete based on Fly Ash in Density 350kg/m³ as an Environmentally Friendly Material for Energy – Efficient Constructions. *Procedia Engineering*. 122 (2015) 39-46
- [70] GOROPSE, K.; BOOYA, E.; GHAEDNIA, H.; DAS S. Effect of various glass aggregates on the shrinkage and expansion of cement mortar. *Construction and Building Materials*. 210 (2019) 301-311
- [71] AL-WAKEEL, E. I.; EL-KORASHY, S. A. Reaction mechanism of the hydrothermally treated CaO–SiO₂–Al₂O₃ and CaO–SiO₂–Al₂O₃–CaSO₄ systems, *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 1909–1913, doi:10.1007/BF00372207
- [72] KUNCHARIYAKUN, K.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate, *Cement and Concrete Composites*, 55 (2015) 11–16, doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.021
- [73] ČERNÝ, V.; LÉDL, M.; MELICHAR, J.; DROCHYTKA, R. Influence of Type of Secondary Raw Material on Consistency of Fresh Mixture for AAC Production. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2020. p. 305-310. ISBN: 978-3-0357-1606-1. ISSN: 0255-5476.
- [74] ČERNÝ, V. Sintered Artificial Aggregate with New Correction Raw Materials. In *Ecological and New Building Materials and Products. Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2015. p. 177-182. ISBN: 978-3-03835-587-8. ISSN: 1022-6680.

- [75] ČERNÝ, V.; KOCIÁNOVÁ, M. Umělé spékané popílkové kamenivo pro výrobu lehkých betonů. *Beton TKS*, 2015, č. 5/2015, s. 44-46. ISSN: 1213-3116.
- [76] MELICHAR, T.; PROCHÁZKA, D.; ČERNÝ, V. Studium fyzikálně-mechanických parametrů lehkých vysokopevnostních betonů s pórovitým kamenivem na bázi spékaných popílků. *Beton TKS*, 2010, roč. desátý, č. 4/2010, s. 54-60. ISSN: 1213-3116.
- [77] DROCHYTKA, R.; ČERNÝ, V. Influence of fluidized bed combustion fly ash admixture on hydrothermal synthesis of tobermorite in the mixture with quartz sand, high temperature fly ash and lime. *Construction and building materials*, 2019, vol. 230, no. 2020, p. 1-11. ISSN: 0950-0618.
- [78] ČERNÝ, V. Quality of the structure of ash bodies based on different types of ash. *Materiali in tehnologije*, 2015, vol. 49, no. 4, p. 601-605. ISSN: 1580-2949.
- [79] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. ARTIFICIAL AGGREGATE FROM SINTERED COAL ASH. *Materiali in tehnologije*, 2016, vol. 50, no. 2014, p. 749-753. ISSN: 1580-2949.
- [80] ŠEBESTOVÁ, P.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Experimental study of autoclaved aerated concrete using circulating fluidized-bed combustion fly ash. *Materiali in tehnologije*, 2020, vol. 54, no. 2, p. 157-161. ISSN: 1580-2949.
- [81] HÚŠŤAVOVÁ, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Monitoring the effect of quartz-sand replacement by amorphous-silica raw material on the microstructure of calcium silicate composites. *Materiali in tehnologije*, 2020, vol. 54, no. 1, p. 129-134. ISSN: 1580-2949.
- [82] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. The influence of different types of siliceous raw materials on Tobermorite formation in lime-silica composite. *WSEAS Journal Transactions on Environment and Development*, 2019, vol. 15, no. 1, p. 57-64. ISSN: 1790-5079.
- [83] ČERNÝ, V.; FLEISCHHACKER, J.; MICHALČÍKOVÁ, M.; DROCHYTKA, R. Synthesis of tobermorite structure with non-traditional silica components. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 2018, vol. Volume 8, no. Issue 3, p. 904-910. ISSN: 2088-5334.
- [84] HÚŠŤAVOVÁ, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. The Influence of Secondary Raw Materials on Tobermorite Formation in Calcium-Silicate Composites. *Waste forum*, 2018, vol. 2018, no. 4, p. 467-475. ISSN: 1804-0195.
- [85] ŠEBESTOVÁ, P.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. The Influence of Secondary Raw Materials on the Microstructure and Physical-Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete. *Waste forum*, 2018, vol. 2018, no. 4, p. 476-483. ISSN: 1804-0195.
- [86] ČERNÝ, V.; MELICHAR, J.; FLEISCHHACKER, J.; DROCHYTKA, R. Structure development study of porous concrete with fluidized-bed combustion ash admixture. *Waste forum*, 2017, vol. 2017, no. 4, p. 267-275. ISSN: 1804-0195.
- [87] MELICHAR, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Possibilities of aerated concrete recycle and fluid fly ash usage in autoclaved composite production. *WSEAS Transactions On Environment And Development*, 2018, vol. 2018, no. 14, p. 418-425. ISSN: 2224-3496.

- [88] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R.; BYDŽOVSKÝ, J. Vývoj vysokohodnotného kameniva ze spékaných popílků. *Energetika*, 2012, roč. 62, č. 3/2012, s. 164-166. ISSN: 0375-8842.
- [89] SOKOL, P.; DROCHYTKA, R.; ČERNÝ, V.; VENHODOVÁ, E. Lightweight artificial aggregate based on fly ash for new rehabilitation materials. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 2013, no. 688, p. 146-152. ISSN: 1022-6680.
- [90] ČERNÝ, V.; SOKOL, P.; DROCHYTKA, R.; VENHODOVÁ, E. Influence of Granulating Equipment on the Quality of Artificial Aggregate. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 2013, no. 634 - 638, p. 2707-2710. ISSN: 1022-6680.
- [91] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R.; ŠEBESTOVÁ, P. Možnosti využití nových druhotných surovin v autoklávovaném pórobetonu. *Materiály pro stavbu*, 2018, roč. 24, č. 5, s. 16-19. ISSN: 1213-0311.
- [92] ČERNÝ, V.; KOCIÁNOVÁ, M.; DROCHYTKA, R. Verification of manufacturing of sintered fly ash aggregate. *Waste forum*, 2016, vol. 2016, no. 4, p. 171-178. ISSN: 1804-0195.
- [93] ŠEBESTOVÁ, P.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R.; MÉSZÁROSOVÁ, L.; MAJSTRÍKOVÁ, T. Možnost efektivního využití druhotných surovin v technologii výroby pískového pórobetonu. *TZB-info*, 2019, roč. 2019, č. -, s. 1-5. ISSN: 1801-4399.
- [94] ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Utilization of FBC ash in autoclaved aerated concrete technology. *International Journal Of Materials*, 2013, vol. 2014, no. 1, p. 79-83. ISSN: 2313-0555.
- [95] ČERNÝ, V.; SOKOL, P.; ZÁRUBOVÁ, R. Spékané popílkové kamenivo. *Zpravodaj Hnědé uhlí*. Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. DH DB, 2015, roč. 2015, č. 2, s. 13-17. ISSN: 1213-1660.
- [96] HÚŠŤAVOVÁ, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Study of the influence of the secondary raw materials on microstructure and properties of calcium silicate composite. *Modern Building Materials, Structures and Techniques*. 2019. Lithuania: VGTU Press "Technika" scientific book No 2019-044-K, 2019. p. 61-66. ISBN: 978-609-476-197-3. ISSN: 2029-9915.
- [97] ŠEBESTOVÁ, P.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. The influence of the fireclay waste on the microstructure and the physico-mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Modern Building Materials, Structures and Techniques*. 2019. Lithuania: VGTU Press "Technika" scientific book No 2019-044-K, 2019. p. 152-157. ISBN: 978-609-476-197-3. ISSN: 2029-9915.
- [98] MELICHAR, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. The influence of the waste foundry sand on the microstructure and the physico-mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Materials Science Forum*. Switzerland: 2020. p. 293-298. ISBN: 978-3-0357-1606-1. ISSN: 0255-5476.
- [99] ČERNÝ, V. Utilization of bottom ash for sintered artificial aggregate. *Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. p. 170-173. ISBN: 978-80-87397-16-9. ISSN: 1022-6680.

- [100] HÚŠŤAVOVÁ, J.; ČERNÝ, V.; DROCHYTKA, R. Influence of Expansion on Properties and Microstructure of Calcium Silicate Composite Material. *Key Engineering Materials* (print). Switzerland: Trans tech publications Ltd, 2019. p. 136-142. ISBN: 978-3-0357-1492-0. ISSN: 1013-9826.
- [101] ČERNÝ, V. Influence of the Fly Ash Character on Quality of Artificial Aggregate. In Ecological and New Building Materials and Products. *Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2015. p. 170-175. ISBN: 978-3-03835-587-8. ISSN: 1022-6680.
- [102] ČERNÝ, V. Influence of Firing Temperature on the Quality of Fly Ash Body. *Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. p. 157-160. ISBN: 978-3-03835-506-9. ISSN: 1662-8985.
- [103] ČERNÝ, V.; SOKOL, P.; DROCHYTKA, R. Production possibilities of concrete based on artificial fly ash aggregates. *Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. p. 130-133. ISBN: 978-80-02-02502-3. ISSN: 1022-6680.
- [104] ČERNÝ, V.; KOCIÁNOVÁ, M.; DROCHYTKA, R. Possibilities of Lightweight High Strength Concrete Production from Sintered Fly Ash Aggregate. *Procedia Engineering* (2017), 2017. p. 9-16. ISBN: 978-80-02-02701-0. ISSN: 1877-7058.
- [105] ČERNÝ, V.; MELICHAR, J.; KOCIÁNOVÁ, M. Lightweight aggregate produced with cold-bonding of fly ash and binder. *Materials Science Forum*. 2017. Switzerland: Trans tech publications Ltd, 2017. p. 94-99. ISBN: 978-3-0357-1157-8. ISSN: 0255-5476.
- [106] ČERNÝ, V.; MELICHAR, T. Study of influence of fly ash character on its behaviour during clinkering process. *Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. p. 200-203. ISBN: 978-3-03835-026-2. ISSN: 1022-6680.
- [107] SIAUCIUNAS R.; BALTUSNIKAS A. Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research*, 33, 1789 – 1793. 2003. doi:10.1016/S0008-8846(03)00200-X
- [108] WRAY, R.A.L.; SAURO, F. An updated global review of solutational weathering processes and forms in quartz sandstones and quartzites. *Earth-Science Reviews*. 2017, 171, 520-557. doi:10.1016/j.earscirev.2017.06.008. ISSN 00128252.
- [109] KARÁSEK, P.; ŠŤAVÍKOVÁ, L.; PLANETA, J.; HOHNOVÁ, B.; ROTH, M. Solubility of fused silica in sub- and supercritical water: Estimation from a thermodynamic model. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2013, 83, 72-77. ISSN 08968446. doi:10.1016/j.supflu.2013.08.012.
- [110] ALEXANDER, G.B.; HESTON, W. M.; MILER, R. K. The Solubility of Amorphous Silica in Water. *The Journal of Physical Chemistry*. 1954, 58(6), 453-455. ISSN 0022-3654. doi:10.1021/j150516a002.
- [111] BROEKMANS, M. Structural properties of quartz and their potential role for ASR. *Materials Characterization*. 2004, 53(2-4), 129-140. ISSN 10445803. doi:10.1016/j.matchar.2004.08.010.

- [112] SIDDIQUE, R.; SCHUTTER, G.; NOUMOWE, A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete, *Construction and Building Materials*, 23 (2009) 976–980, ISSN 09500618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.05.005.
- [113] MITSUDA, T. Influence of starting materials on the hydrothermal reaction in the CaO-SiO₂-H₂O system. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists*. 1982, (77), 317-329. ISSN 1883-0765.
- [114] ZHANG, R.; ZHANG, X.; HU, S. Dissolution kinetics of quartz in water at high temperatures across the critical state of water. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2015, 100, 58-69. ISSN 08968446. doi:10.1016/j.supflu.2015.02.010.
- [115] NARAYANAN, N.; RAMAMURPHY, K. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. 30(3) (2000) 457-464. doi:10.1016/S0008-8846(00)00199-X
- [116] DROCHYTKA, R. *Pórobeton*. Brno: VUTIUM, 1999. ISBN 80-214-1476-6
- [117] KURAMA, H.; TOPÇU, İ.B.; KARAKURT, C. Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 767-773. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.044
- [118] SONG, Y.; GUO, Ch.; QIAN, J.; DING, T. Effect of the Ca-to-Si ratio on the properties of autoclaved aerated concrete containing coal fly ash from circulating fluidized bed combustion boiler. *Construction and Building Materials*. 83 (2015) 136-142. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.077
- [119] WALCZAK, P.; MAŁOLEPSZY, J.; REBEN, M.; SZYMAŃSKI, P.; RZEPA, K. Utilization of Waste Glass in Autoclaved Aerated Concrete. *Procedia Engineering*. 122 (2015) 302-309. doi:10.1016/j.proeng.2015.10.040
- [120] LEE, H.; A. HANIF, M. USMAN, J. SIM, H. OH. Performance evaluation of concrete incorporating glass powder and glass sludge wastes as supplementary cementing material. *Journal of Cleaner Production*. 170 (2018) 683-693. doi:10.1016/j.jclepro.2017.09.133
- [121] BERNSTEIN, S.; FEHR K.T. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system CaO–SiO₂–D₂O. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 58 (2012) 84-91
- [122] KIKUMA, J.; TSUNASHIMA, M.; ISHIKAWA, T.; MATSUNO, S.; OGAWA, A.; MATSUI, K.; SATO, M. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 184 (2011) 2066-2074. doi:10.1016/j.jssc.2011.05.061
- [123] SIAUCIUNAS, R.; BALTUSNIKAS, A. Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis. *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1789-1793. doi:10.1016/S0008-8846(03)00200-X
- [124] MOSTAFA, N.Y.; EL-HEMALY, S.A.S.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W. Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures. *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 905-911. doi:10.1016/S0008-8846(01)00489-6

- [125] HARTMANN, A. *Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung (Dissertation thesis)*. Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität Hannover, Hannover. 2004.
- [126] CHEN, Y.; CHANG, J.; LAI, Y.; CHOU, M. M. A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete: Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions. *Construction and Building Materials*, 153, 622-629. 2017. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.116
- [127] WALCZAK, P.; MAŁOLEPSZY, J.; REBEN, M.; SZYMAŃSKI, P.; RZEPA, K. Utilization of waste glass in autoclaved aerated concrete. *Procedia Engineering*, 122, 302-309. 2015. doi:10.1016/j.proeng.2015.10.040
- [128] YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S.; MACKENZIE, K. J. D. Synthesis of 11Å Al-substituted tobermorite from trachyte rock by hydrothermal treatment. *Ceramics International*, 36(1), 203-209. 2010. doi:10.1016/j.ceramint.2009.07.004
- [129] SHAW S.; CLARK S.M.; HENDERSON C.M.B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study, *Chemical geology*, 167, 2000, p. 129 – 140.
- [130] DROCHYTKA, R.; MÉSZÁROSOVÁ, L. Aerated concrete used as an insulating material at higher temperatures. *Cement-wapno-beton*, 2011, vol. 2011, no. SI, p. 102-105. ISSN: 1425-8129.
- [131] Mineralogy database: Tobermorite group [online]. <http://www.mindat.org/min-39598.html>
- [132] GUO, X.; MENG, F.; SHI, H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. *Construction and Building Materials*, 133, pp. 253-260. 2017.
- [133] SIAUCIUNAS R.; BALTUSNIKAS A. Influence of SiO_2 modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, pp. 1789 – 1793.
- [134] MATSUI, K.; KIKUMA, J.; TSUNASHIMA, M.; ISHIKAWA, T.; MATSUNO, S.; OGAWA, A.; SATO, M. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research*, 41, 2011, pp. 510 – 519.
- [135] MOSTAFA, N.Y.; EL-HEMALY, S.A.S.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W. Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, 31, 2001, pp. 905 – 911.
- [136] JING, Z.; JIN, F.; HASHIDA, T.; YAMASAKI, N.; ISHIDA, E.H. Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag, *Cement and Concrete Research*, 38, 2008, pp. 976 – 982.

- [137] KLIMESCH, D.S.; RAY, A. Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving, *Cement and Concrete Research*, 28, 1998, pp. 1317 – 1323.
- [138] *Teflon lined hydrothermal synthesis autoclave reactor*. TEFIC BIOTECH CO., LIMITED [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.teficbiotech.com/laboratory-reactors/hydrothermal-synthesis-reactor/25ml-500ml-ppl-lined-hydrothermal-synthesis.html>
- [139] VÝBORNÝ, J. *Nauka o materiálech 20 (21): Pórobeton*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999. ISBN 8001020630.
- [140] MATOUŠEK, M. *Lehké stavební látky II*. 3. opr. vyd. Praha: SNTL, 1985, 130 s.
- [141] BAO, T.; CHEN, T.; WILLE, M-L.; CHEN, D.; BIAN, J.; QING, CH.; WU, W.; FROST, R. L. Advanced wastewater treatment with autoclaved aerated concrete particles in biological aerated filters. *Journal of Water Process Engineering*. 9, 2016, 188–194.
- [142] LACH, V.; DAŇKOVÁ, M. *Mikrostruktura stavebních látek*, Nakladatelství VUT Brno, 1991.
- [143] BERGMANS, J.; NIELSEN, P.; SNELLINGS, R.; BROOS, K. Recycling of autoclaved aerated concrete in floor screeds: Sulfate leaching reduction by ettringite formation. *Construction and Building Materials*. Volume 111, 15 2016, 9–14
- [144] ARAYAPRANEE, W.; REMPEL, G. L. Autoclaved Aerated Concrete Waste (AACW): An Alternative Filler Material for the Natural Rubber Industry. *Polymer composites*. Volume 36, Issue 11 November 2015 Pages 2030–2041
- [145] CERNY, V.; KOCIANOVA, M.; DROCHYTKA, R. Possibilities of Lightweight High Strength Concrete Production from Sintered Fly Ash Aggregate, *Procedia Engineering*, Volume 195, 2017, Pages 9-16, ISSN 1877-7058
- [146] Ying-Liang, C.; CHANG, J.; LAI, Y.; CHOU, M.M. A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete: Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions. *Construction and Building Materials*. 2017, 153, 622-629. ISSN 0950-0618. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.07.116.
- [147] NARAYANAN, N.; RAMAMURTHY, K. Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(3), 457-464. ISSN 00088846. doi:10.1016/S0008-8846(00)00199-X.
- [148] GAUVIN, F.; CAPRAI, V.; YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H. Effect of the morphology and pore structure of porous building materials on photocatalytic oxidation of air pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 227, 123-131. ISSN 09263373. doi:10.1016/j.apcatb.2018.01.029.
- [149] MITSUDA, T.; SASAKI, K.; ISHIDA, H. Phase evolution during autoclaving proces of aerated concrete. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, 1992(7),1858-1863. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb07208.x
- [150] OPRAVIL, T. *Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí*. Brno, 2005. Diplomová práce. FCH VUT.

- [151] ČEZ [online]. Copyright, 2018 [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektřiny/uhelne-elektřarny/cr/porici.html>
- [152] ROVNANÍKOVÁ, P.; ROVNANÍK, P. *Stavební chemie: Anorganická chemie a chemie anorganických stavebních materiálů*. 1. Brno: VUTIUM, 2004.
- [153] JIRÁSEK, J.; VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [154] KLIMESCH, D. S.; RAY, A.; SLOANE, B. Autoclaved cement-quartz pastes: The effects on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface areas Part I, *Cement and Concrete Research* 26 (1996) 1399-1408, doi:10.1016/0008-8846(96)00117-2.
- [155] REINIK, J.; HEINMAA, I.; P. MIKKOLA, J.; KIRSO, U. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites, *Fuel*, 86 (2007) 669–676, doi:10.1016/j.fuel.2006.09.010.
- [156] KALOUSEK, G. L. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite, *Journal of the American Ceramic Society*, 40 (1957) 74–80, doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x.
- [157] HONG, S. Y.; GLASSER, F.P. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1529–1534, ISSN 00088846. doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.009.
- [158] *Mineralogy database: Tobermorite group* [online]. <http://www.mindat.org/min-39598.html>
- [159] ČSN 72 2072-5. Popílek pro stavební účely – Část 5: Popílek pro výrobu pórobetonu. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [160] ČSN P 72 2081-4. Fluidní popel a fluidní popílek pro stavební účely – Část 4: Fluidní popel a fluidní popílek pro výrobu pórobetonu. Praha: Český normalizační institut, 2001.

25 SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|------------|---|----|
| Obrázek 1 | Závislost mezi rychlostí rozpouštění a teplotou křemíkových zdrojů a portlanditu [4] .. | 15 |
| Obrázek 2 | Fázový diagram systému CaO – SiO ₂ – H ₂ O v hydrotermálních podmínkách [22] | 16 |
| Obrázek 3 | Struktura tobermoritu, projekce v souřadnicích b-c [20] | 17 |
| Obrázek 4 | Schéma tepelné elektrárny s vysokoteplotním spalováním uhlí [47] | 21 |
| Obrázek 5 | Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalováním uhlí [47] | 22 |
| Obrázek 6 | Vývojový diagram procesů výroby železa a oceli [64] | 26 |
| Obrázek 7 | Schéma autoklávovací kapsle (nádobky) | 27 |
| Obrázek 8 | Autoklávovací kapsle | 27 |
| Obrázek 9 | Parametry autoklávování při 7hodinové výdrži 190 °C | 28 |
| Obrázek 10 | Parametry autoklávování při 12hodinové výdrži 190 °C | 29 |
| Obrázek 11 | Fotografie laboratorního autoklávu | 29 |
| Obrázek 12 | Pohled do násypky granulačních válců | 32 |
| Obrázek 13 | Vytváření pelet na granulačním talíři | 32 |
| Obrázek 14 | Nevypálená zrna z válců | 32 |
| Obrázek 15 | Nevypálená zrna z talíře | 32 |
| Obrázek 16 | Zrna z granulačního válce | 32 |
| Obrázek 17 | Zrna z granulačního talíře | 32 |
| Obrázek 18 | Vytváření popílkových sbalků v závodě Pollytag v Gdaňsku | 33 |
| Obrázek 19 | Schéma výpalu na klasickém aglomeračním roštu | 34 |
| Obrázek 20 | Agglomerační rošt v závodě Pollytag (Polsko) | 35 |
| Obrázek 21 | Technologická pec pro samovýpal kameniva | 37 |
| Obrázek 22 | Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi vysokoteplotního popílku autoklávovaného při teplotě 190 °C | 40 |
| Obrázek 23 | SEM snímek vzorku na bázi vysokoteplotního popílku autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C. | 40 |
| Obrázek 24 | Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi křemičitého písku autoklávovaného při teplotě 190 °C | 41 |
| Obrázek 25 | SEM snímek vzorku na bázi křemičitého písku autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C. | 41 |
| Obrázek 26 | Kombinace rentgenogramů vzorku na bázi mikrosiliky autoklávovaného při teplotě 190 °C | 42 |
| Obrázek 27 | SEM snímek vzorku na bázi mikrosiliky autoklávovaného po dobu 16 hod při teplotě 190 °C. (1 – tobermorit, 2 – CSH (I), 3 – CSH gel) | 42 |
| Obrázek 28 | Fyzikálně-mechanické parametry vzorků bez příměsí fluidního popílku | 45 |
| Obrázek 29 | Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 10 % fluidního popílku | 45 |
| Obrázek 30 | Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 30 % fluidního popílku | 46 |
| Obrázek 31 | Fyzikálně-mechanické parametry vzorků s příměsí 50 % fluidního popílku | 46 |
| Obrázek 32 | Kvantita minerálních fází ve vzorcích směsi křemičitého písku a vápna | 47 |

| | | |
|------------|---|----|
| Obrázek 33 | SEM snímky vzorků směsi mletého křemičitého písku a popílku s příměsí 10 % fluidního popílku a) 100:0, b) 75:25, c) 50:50, d) 25:75, e) 0:100 | 48 |
| Obrázek 34 | SEM snímek vzorku směsi křemičitého písku a vápna s příměsí 30 % fluidního popílku a) 0 % FBCA, b) 10 % FBCA, c) 30 % FBCA, d) 50 % FBCA..... | 49 |
| Obrázek 35 | Srovnání pevností v tlaku vzorků vyrobených s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0 při teplotách autoklávování 170 °C a 190 °C, při hydrotermální výdrži 4,8 a 16 hodin..... | 52 |
| Obrázek 36 | Srovnání intenzit píků tobermoritu vzorků vyrobených s molárním poměrem C/S 0,73 a 1,0 při teplotách autoklávování 170 °C a 190 °C, při hydrotermální výdrži 4,8 a 16 hodin..... | 53 |
| Obrázek 37 | SEM snímek vzorku vyrobeného a) z vápna a písku, b) z vápna a mletého skla..... | 54 |
| Obrázek 38 | Objemová hmotnost vzorků (Bulk density of samples) | 57 |
| Obrázek 39 | Pevnost vzorků v tlaku (Compressive strength of samples) | 57 |
| Obrázek 40 | XRD – Izolovaná difrakční linie tobermoritu (vlevo vzorky s jemností 3000 cm ² /g, vpravo vzorky s jemností 6100 cm ² /g, nahoře 100% podíl písku, dole 0% podíl písku) | 58 |
| Obrázek 41 | Množství tobermoritu ve vzorcích (Tobermorite content)..... | 58 |
| Obrázek 42 | Snímky ze SEM – vzorky s jemností 3000 cm ² /g; a) vzorek s 0% skla, b) vzorek s 50% skla, c) vzorek se 100% skla | 59 |
| Obrázek 43 | Snímky ze SEM – vzorky s jemností 6100 cm ² /g; a) vzorek s 0% skla, b) vzorek s 50% skla, c) vzorek se 100% skla | 59 |
| Obrázek 44 | Výsledky stanovení distribuce částic v testovaných surovinách..... | 62 |
| Obrázek 45 | Výsledky stanovení nasákavosti testovaných surovin | 63 |
| Obrázek 46 | Vybavení pro stanovení viskozity MARSH kuželem | 63 |
| Obrázek 47 | Kroužek a deska pro stanovení rozlití | 63 |
| Obrázek 48 | Výsledky stanovení konzistence pro referenční směsi a směsi na bázi recyklovaného skla (recycled glass) a uhelné škváry (coal slag) | 65 |
| Obrázek 49 | Výsledky stanovení konzistence pro referenční směsi a směsi na bázi fluidního popílku (FBC ash) a ložového popela (FBC bottom ash)..... | 65 |
| Obrázek 50 | Objemová hmotnost vzorků (Density) | 69 |
| Obrázek 51 | Pevnost v tlaku vzorků (Compressive strength)..... | 69 |
| Obrázek 52 | Snímky vzorků s 50% příměsí (zleva) fluidního úletového popílku, fluidního ložového popela, skla | 70 |
| Obrázek 53 | Porovnání vrcholových intenzit tobermoritu vzorku s 10%, 30% a 50% příměsí druhotných surovin autoklávovaných při 7 a 12 hodinách izotermické výdrži 190 °C | 71 |
| Obrázek 54 | SEM snímek referenčního vzorku autoklávovaného při izotermické výdrži po dobu 7 hodin | 72 |
| Obrázek 55 | A) vlevo – vzorek snímku SEM s příměsí 50 % BA při izotermické výdrži 7 hodin, b) vpravo – vzorek snímku SEM s příměsí 50 % BA při izotermické výdrži 12 hodin..... | 72 |
| Obrázek 56 | A) vlevo – vzorek obrázku SEM s 50 % SKLA přimíchaného po 7 hodinách izotermické výdrže, b) vpravo – vzorek obrázku SEM s 50 % přimíchaného SKLA po 12 hodinách izotermické výdrže | 73 |
| Obrázek 57 | SEM snímky druhotných surovin..... | 76 |
| Obrázek 58 | Elementární analýza vyzdívky Silica a šamotových bloků | 76 |
| Obrázek 59 | Zrnitost druhotných surovin a křemenného písku před mletím..... | 76 |
| Obrázek 60 | Zrnitost druhotných surovin a křemenného písku po mletí | 77 |

| | | |
|------------|---|----|
| Obrázek 61 | Pevnost v tlaku a objemová hmotnost vzorků s příměsí slévárenského písku, vyzdívky Silica, šamotových bloků a pánvové strusky | 78 |
| Obrázek 62 | Rozložení pórů referenčního vzorku a vzorku s 30% příměsí vyzdívkou silica..... | 79 |
| Obrázek 63 | Rentgenové a SEM snímky vzorků s 10% a 30% příměsí písku jako druhotných surovin (černá křivka) a referenčního vzorku (šedá křivka), vrchol intenzity tobermoritu referenčního vzorku je vyznačen šedou čarou | 80 |
| Obrázek 64 | Chemické složení fluidního úletového popílku | 83 |
| Obrázek 65 | Průběh teplot pórobetonové suspenze při substituci pojivové složky fluidním úletovým popílkem | 84 |
| Obrázek 66 | Pevnost v tlaku a objemová hmotnost vzorků s 10–100 % substitucí pojivové složky fluidním úletovým popílkem. | 84 |
| Obrázek 67 | Intenzita difrakční linie tobermoritu a plocha pod difrakční linií vzorků se substitucí pojivové složky fluidním úletovým popílkem..... | 85 |
| Obrázek 68 | Podíly oxidů tobermoritu v závislosti na podílu FBCFA..... | 86 |
| Obrázek 69 | SEM snímek referenčního vzorku | 86 |
| Obrázek 70 | Flokulace nezreagovaného fluidního popílku | 86 |
| Obrázek 71 | Pneumatická doprava pro sypké suroviny | 91 |
| Obrázek 72 | Násypka pro písek | 91 |
| Obrázek 73 | Mletí písku na požadovaný měrný povrch..... | 91 |
| Obrázek 74 | Šlamátory pro přípravu pískového kalu | 91 |
| Obrázek 75 | Příprava síranových kalů | 91 |
| Obrázek 76 | První stupeň drcení pórobetonové hmoty..... | 91 |
| Obrázek 77 | Druhý stupeň drcení pórobetonové hmoty | 92 |
| Obrázek 78 | Lití směsi do formy a odběr vzorku pro stanovení rozlité..... | 92 |
| Obrázek 79 | Stanovení rozlité | 92 |
| Obrázek 80 | Měření teploty odlevu | 92 |
| Obrázek 81 | Měření teploty pórobetonové hmoty na zracím poli | 92 |
| Obrázek 82 | Měření nárůstu pórobetonové hmoty na zracím poli | 93 |
| Obrázek 83 | Měření plastické pevnosti pórobetonové hmoty | 93 |
| Obrázek 84 | Pokrájená pórobetonové hmota..... | 93 |
| Obrázek 85 | Zavážení autoklávu..... | 93 |
| Obrázek 86 | Vyvážení pórobetonu z autoklávu..... | 93 |
| Obrázek 87 | Odběr reprezentativního výrobku | 94 |
| Obrázek 88 | Řezání výrobku na zkušební tělesa | 94 |
| Obrázek 89 | Měření zkušebních vzorků | 94 |
| Obrázek 90 | Vážení zkušebních vzorků | 94 |
| Obrázek 91 | Stanovení pevnosti v tlaku | 94 |
| Obrázek 92 | Změna průřezu vzorku při žihání..... | 97 |
| Obrázek 93 | Vzorek HS při maximálním nadýmání | 98 |
| Obrázek 94 | Vzorek HS při tání..... | 98 |
| Obrázek 95 | Vzorek HP3 při maximálním smrštění | 98 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Obrázek 96 | Vzorek HP3 na konci zkoušky | 98 |
| Obrázek 97 | Vzorek HP2 při maximálním slinování, bobtnání a tavení | 98 |
| Obrázek 98 | Vzorek FP1 při maximálním slinování, bobtnání a tavení | 99 |
| Obrázek 99 | Vliv jemnosti popílku na objemovou hmotnost vypáleného střepu | 100 |
| Obrázek 100 | Vliv jemnosti popílku na pevnost v tlaku vypáleného střepu | 101 |
| Obrázek 101 | Vliv jemnosti popílku na nasákavost vypáleného střepu | 101 |
| Obrázek 102 | Zrnitost vybraných typů popílků | 102 |
| Obrázek 103 | Pevnost v tlaku vypálených vzorků | 103 |
| Obrázek 104 | Struktura vzorku na bázi vysokoteplotního popílku | 104 |
| Obrázek 105 | Struktura vzorku na bázi fluidního popílku | 104 |
| Obrázek 106 | Mikrostruktura FA1 | 106 |
| Obrázek 107 | Mikrostruktura FA2 | 106 |
| Obrázek 108 | Mikrostruktura FA3 | 106 |
| Obrázek 109 | Mikrostruktura FBC1 | 106 |
| Obrázek 110 | Mikrostruktura FBC2 | 106 |
| Obrázek 111 | Objemová hmotnost laboratorních vzorků | 107 |
| Obrázek 112 | Pevnost v tlaku laboratorních vzorků | 108 |
| Obrázek 113 | Nasákavost laboratorních vzorků | 108 |
| Obrázek 114 | Struktura vypáleného FA2 – 1150 °C | 109 |
| Obrázek 115 | Struktura vypáleného FA2 – 1200 °C | 109 |
| Obrázek 116 | Struktura vypáleného FA3 – 1150 °C | 109 |
| Obrázek 117 | Struktura vypáleného FA3 – 1200 °C | 109 |
| Obrázek 118 | Struktura vypáleného FBC1 – 1150 °C | 110 |
| Obrázek 119 | Struktura vypáleného FBC1 – 1200 °C | 110 |
| Obrázek 120 | Struktura vypáleného FBC2 – 1150 °C | 110 |
| Obrázek 121 | Struktura vypáleného FBC2 – 1200 °C | 110 |
| Obrázek 122 | Objemová hmotnost vypálených vzorků | 112 |
| Obrázek 123 | Pevnost v tlaku vypálených vzorků | 113 |
| Obrázek 124 | Nasákavost vypálených vzorků | 113 |
| Obrázek 125 | Struktura popílkového střepu s 5 % Fe ₂ O ₃ | 114 |
| Obrázek 126 | Detail struktury popílkového střepu s 5 % Fe ₂ O ₃ | 114 |
| Obrázek 127 | Zvýraznění prvkového složení vzorku s nezreagovaným Fe ₂ O ₃ | 114 |
| Obrázek 128 | Nezreagovaný podíl Fe ₂ O ₃ v popílkovém střepu | 114 |
| Obrázek 129 | Struktura popílkového střepu s 10 % mikrosiliky | 115 |
| Obrázek 130 | Detail struktury popílkového střepu s 10 % mikrosiliky | 115 |
| Obrázek 131 | Ztráta sušením zkoušeného kameniva | 118 |
| Obrázek 132 | Sypná hmotnost volně sypaného kameniva | 118 |
| Obrázek 133 | Odolnost proti drcení zkoušeného kameniva (dle EN 13055) | 119 |
| Obrázek 134 | Odolnost proti drcení čerstvých granulátů | 120 |
| Obrázek 135 | Propad vsázky při podtlaku 1100 Pa (granulace na válcích) | 121 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Obrázek 136 | Propad vsázky při podtlaku 1100 Pa (granulace na talíři)..... | 121 |
| Obrázek 137 | Výrazné snížení prodyšnosti vsázky a nevypálení středu při granulaci na válcích..... | 121 |
| Obrázek 138 | Výrazně menší spečenec při granulaci na talíři..... | 121 |
| Obrázek 139 | Odolnost proti drcení vypáleného popílkového kameniva (dle EN 13055) | 122 |
| Obrázek 140 | Grafické znázornění zrnitosti jednotlivých druhů popílků | 124 |
| Obrázek 141 | Sypná hmotnost vzorků kameniva z různých druhů popílků | 124 |
| Obrázek 142 | Odolnost proti drcení vzorků kameniva z různých druhů popílků (dle EN 13055) | 125 |
| Obrázek 143 | Nasákavost vzorků kameniva z různých druhů popílků | 125 |
| Obrázek 144 | Mikrostruktura zrna kameniva na bázi vysokoteplotního popílku z černého uhlí.... | 126 |
| Obrázek 145 | Mikrostruktura zrna kameniva na bázi fluidního popílku z hnědého uhlí | 126 |
| Obrázek 146 | Ztráta žíháním a ztráta sušením (Loss on annealing and loss on drying)..... | 128 |
| Obrázek 147 | Sypná hmotnost ve sypkém stavu a setřesení (Bulk density in bulk and shaken off) | 128 |
| Obrázek 148 | Objemová hmotnost laboratorních vzorků (Bulk density)..... | 129 |
| Obrázek 149 | Pevnost v tlaku laboratorních vzorků (Compressive strength) | 129 |
| Obrázek 150 | Nasákavost laboratorních vzorků (Water absorption)..... | 130 |
| Obrázek 151 | Sypná hmotnost ve sypkém stavu a setřesení (Bulk density in bulk and shaken off) | 131 |
| Obrázek 152 | Odolnost proti drcení umělého kameniva (Resistance to crushing)..... | 131 |
| Obrázek 153 | Nasákavost umělého kameniva (Water absorption) | 131 |
| Obrázek 154 | Čerstvá vsázka se zapalovací vrstvou..... | 135 |
| Obrázek 155 | Zapalovací hlava na zemní plyn..... | 135 |
| Obrázek 156 | Počátek zapalování vsázky | 135 |
| Obrázek 157 | Zapalování vsázky..... | 135 |
| Obrázek 158 | Vypálená vsázka | 135 |
| Obrázek 159 | Emise CO v kouřových plynech | 136 |
| Obrázek 160 | Emise SO ₂ v kouřových plynech | 136 |
| Obrázek 161 | Hodnocení výpalu | 137 |
| Obrázek 162 | Drobný spečenec..... | 137 |

26 SEZNAM TABULEK

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabulka 1 | Příklad složení lehkého konstrukčního betonu z agloporitu s přídavkem říčního písku: | 37 |
| Tabulka 2 | Základní rozbor vstupních surovin..... | 39 |
| Tabulka 3 | Chemické složení vstupních surovin | 44 |
| Tabulka 4 | Souhrn základních charakteristik vstupních surovin | 51 |
| Tabulka 5 | Základní charakteristiky vstupních surovin | 56 |
| Tabulka 6 | Rozbor vstupních surovin | 62 |
| Tabulka 7 | Chemické a fyzikální vlastnosti surovin | 68 |
| Tabulka 8 | Chemické složení vstupních surovin..... | 75 |
| Tabulka 9 | Fyzikální vlastnosti | 77 |
| Tabulka 10 | Označení zkoušených popílků..... | 96 |
| Tabulka 11 | Chemické složení zkoušených popílků..... | 96 |
| Tabulka 12 | Mineralogické složení zkoušených popílků | 97 |
| Tabulka 13 | Hlavní parametry testovaných popílků..... | 105 |
| Tabulka 14 | Hlavní mineralogické složky testovaných popílků (%) | 105 |
| Tabulka 15 | Hlavní parametry zkoušených popílků | 111 |
| Tabulka 16 | Hlavní parametry zkoušených popílků | 117 |
| Tabulka 17 | Vlastnosti zkoušených vzorků popílků..... | 123 |
| Tabulka 18 | Vodné výluhy umělého kameniva s vybranou korekční složkou | 132 |
| Tabulka 19 | Ekotoxicita umělého kameniva s vybranou korekční složkou | 132 |
| Tabulka 20 | Základní vlastnosti vybraného hnědouhelného popílku | 134 |
| Tabulka 21 | Mineralogie vybraného hnědouhelného popílku [%]..... | 134 |
| Tabulka 22 | Limitní hmotnostní koncentrace emisí dle NV č. 353/2002 Sb. | 136 |
| Tabulka 23 | Výsledky stanovení fyzikálně-mechanických parametrů vyrobeného kameniva..... | 137 |
| Tabulka 24 | Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby (<i>Poecilia reticulata</i>)..... | 138 |
| Tabulka 25 | Zkouška inhibice pohyblivosti <i>Daphnia magna</i> Straus – Zkouška akutní toxicity..... | 138 |
| Tabulka 26 | Test inhibice růstu sladkovodní řasy (<i>Scenedesmus subspicatus</i>) | 138 |
| Tabulka 27 | Test inhibice růstu kořene hořčice bílé (<i>Sinapis alba</i>) | 138 |

27 SEZNAM ZKRATEK

| | |
|-------------------|---|
| % hm. | Hmotnostní procento |
| AM | Arcelormittal Ostrava |
| BA | Škvára ze spalování komunálního odpadu |
| C/S | Molární poměr CaO/SiO ₂ |
| C ₂ SH | Dikalciumpodfosfát |
| CASH | Hydrát hlinitokřemičitanu vápenatého |
| CSH | Kalciumhydroxidy |
| DL | Křemičitý písek Dolní Lutyně |
| EDE | Popílek z elektrárny Dětmárovice |
| EHO | Popílek z elektrárny Hodonín |
| ECH | Popílek z elektrárny Chvaletice |
| ELE | Popílek z elektrárny Ledvice |
| ELE K3 | Vysokoteplotní popílek z elektrárny Ledvice |
| ELE K4 | Fluidní popílek z elektrárny Ledvice |
| ELE K4 - L | Ložový popel z elektrárny Ledvice |
| EMĚ | Popílek z elektrárny Mělník |
| EPC | Popílek z elektrárny Počerady |
| EPR | Popílek z elektrárny Prunéřov |
| et al. | a kolektiv |
| ETI | Popílek z elektrárny Tisová |
| ETU | Popílek z elektrárny Tušimice |
| ETU EO1 | Popílek z elektrárny Tušimice, elektrický odlučovač 1 |
| ETU EO2 | Popílek z elektrárny Tušimice, elektrický odlučovač 2 |
| F01 | Fluidní popílek 1 |
| F02 | Fluidní popílek 2 |
| FA | Vysokoteplotní popílek (fly ash) |
| FBC | Úletové popely |
| FBCA | Fluidní popílek (FBC fly ash) |
| FBCB | Ložový popel(FBC bottom ash) |
| FP1 | Fluidní popílek ze spalování hnědého uhlí |
| FP2 | Fluidní popílek ze spalování hnědého uhlí a biomasy |
| GLASS | Obalové sklo |
| HP1 | Hnědouhelný popílek 1 |
| HP2 | Hnědouhelný popílek 2 (s vyšším podílem železa) |
| HP3 | Hnědouhelný popílek 3 |
| HPS | Škvára |