



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ KOTELNÍCH STRUSEK

POSSIBILITIES OF UTILIZATION OF BOILER SLAG

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Gabriela Fialová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0941/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Gabriela Fialová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Možnosti využití kotelních strusek

Zadání bakalářské práce:

Kotelní strusky (škvára), mohou být vhodnou surovinovou základnou pro mnoho výrobků. Díky vysokému obsahu mulitu by tyto materiály mohli nalézt uplatnění například v průmyslu žáromateriálů. problém a otázkou řešení v tomto případě zůstává vysoký obsah Fe_2O_3 , jež posouvá teplotní odolnost výrazně níže. Cílem této bakalářské práce bude navrhnout a prakticky otestovat některé možnosti separace železných podílů na několika typech kotelních strusek.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Gabriela Fialová
Student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem kotelní strusky (škváry) a jejím možným využitím v průmyslu žáromateriálů. Soustředí se na její chemické a minerální složení, zejména na obsah mullitových fází a Fe_2O_3 u něhož je pravděpodobné, že se bude podílet na snižování teploty tání, teplotní odolnosti. V průběhu práce je navržena a experimentálně ověřena metoda pro snížení obsahu železných podílů ve strusce. Současně je sledován vliv sníženého množství železných podílů na teplotní odolnost materiálu a výsledky jsou dále zpracovávány a vyhodnocovány. Ke sledování teplotní odolnosti byla zvolena metoda žárové mikroskopie.

ABSTRACT

This bachelor thesis studies the boiler slag (slag) and its potential use in refractory materials industry. It concentrates its on chemical and mineral composition. Mullite parts and Fe_2O_3 probably lowers the melting point and heat resistance. During the work is proposed and experimentally validated a method for reducing the content of iron in the slag shares. Is observed the effect of the reduced number of iron units for the heat resistance of the material. The results are further processed and assessment. Thermal resistance was monitored using incandescent microscopy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kotelní struska, mullit, oxidy železa, louhování

KEY WORDS

Boiler slag, mullite, iron oxide, leaching

FIALOVÁ, G. *Možnosti využití kotelních strusek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Gabriela Fialová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych na tomto místě poděkovala panu Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu a odborné rady, kterými přispěl k vypracování této práce.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Uhlí	8
2.2	Spalování uhlí	8
2.3	Fluidní spalování	9
2.3.1	Atmosferické fluidní kotle se stacionární vrstvou.....	9
2.3.2	Atmosferické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou.....	10
2.4	Vysokoteplotní spalování	11
2.4.1	Práškové kotle	12
2.4.2	Granulační ohniště.....	12
2.4.3	Výtavná ohniště.....	12
2.4.4	Roštové kotle.....	12
2.5	Snižování emisí síry.....	13
2.5.1	Odsiřování uhlí.....	13
2.5.2	Odsiřování spalin.....	14
2.6	Produkty spalování tuhých paliv	14
2.6.1	Vysokoteplotní popílký	15
2.6.2	Energosádrovec	15
2.6.3	Fluidní popílký	15
2.6.4	Kotelní struska.....	16
2.7	Možnosti odstranění Fe ze strusky	17
2.7.1	Magnetické separátory	17
2.7.2	Loužení v kyselině sírové.....	18
2.8	Žárovzdorné materiály v soustavě $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	18
2.8.1	Mullitové žárovzdorné materiály	19
3	Experimentální část.....	21
3.1	Použité chemikálie a suroviny	21
3.2	Popis experimentu	22
3.2.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	23
3.2.2	Žárová mikroskopie.....	24
3.2.3	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	25
3.2.4	Měření vlhkosti	26

4	Výsledky a diskuze.....	27
4.1	Analýza vzorků.....	27
4.1.1	Určení fázového složení metodou XRD.....	27
4.1.2	Stanovení množství vyluhovaného železa.....	29
4.1.3	Stanovení teplotní odolnosti.....	32
5	Závěr.....	35
6	Použitá literatura	36

1 ÚVOD

I přes současné ekologické trendy v energetice, kdy dochází ke stále masivnějšímu využívání obnovitelných zdrojů energie, zůstává uhlí nenahraditelnou surovinou. Při spalování uhlí, však kromě energie, vzniká také řada druhotných produktů, jako je kotelní struska, energosádrovec a různé druhy popílků, souhrnně se tyto látky nazývají vedlejší energetické produkty (VEP). Tyto materiály byly v minulosti chápány především jako odpad a jejich složiště se znatelně rozrůstala. V současnosti část těchto produktů našla své uplatnění ve stavebnictví či při zpevňování podloží při stavbě vozovek. Jejich další efektivní využití by přitom bylo jak ekologické, tak ekonomické a z hlediska trvale udržitelného rozvoje je i žádoucí.

Předmětem zájmu této práce je kotelní struska, která se díky vysokému obsahu mullitu jeví jako perspektivní surovina pro průmysl žáromateriálů.

Samotný mullit, jenž je nedílnou součástí kotelní strusky je schopen odolávat teplotám 1770 – 1850 °C přičemž vykazuje velmi dobrou objemovou stálost. Tyto jeho vlastnosti jsou však v kotelní strusce degradovány jejími dalšími složkami, jako jsou například oxid železitý, oxid železnato-železitý, případně další železné podíly či malé podíly sodných a draselných sloučenin. Prozkoumání, zda tyto látky mají vliv na využití kotelních strusek v oblasti žáromateriálů je primárním cílem této bakalářské práce. Práce se bude rovněž zabývat možností separace železných podílů pomocí rozpouštění v kyselině sírové, které je silnou anorganickou kyselinou a v nižších koncentracích je sekundárním produktem nejjedné výroby.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Uhlí

Uhlí je vrstevnatá hornina organického původu. Z hlediska prouhelnění, jež vychází z kontinuálního evolučního procesu původního materiálu na materiály s různým obsahem uhlíku, lze uhlí rozdělit do tří skupin na hnědé uhlí, černé uhlí a antracity. Prouhelnění roste s rostoucím obsahem uhlíku a s klesajícím obsahem prchavé hořlaviny. [1]

Organická složka uhlí obsahuje pět prvků a to uhlík, vodík, kyslík, dusík a síru. Spalovacího procesu se zúčastní první tři zmíněné. Zbylé dva se velkou měrou podílí na množství škodlivin vznikajících při spalování. [2]

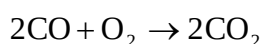
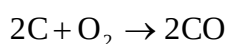
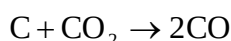
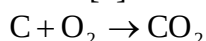
Ačkoliv je uhlí neobnovitelný zdroj a z hlediska produkce tzv. skleníkových plynů není příliš výhodný, je z dlouhodobého hlediska nejvýznamnějším světovým zdrojem pro výrobu elektrické energie. Jeho zásoby se odhadují na 200 let, jsou rozloženy rovnoměrně a jejich životnost je poměrně dlouhá. [3]

2.2 Spalování uhlí

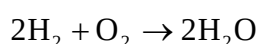
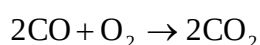
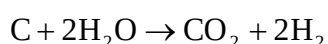
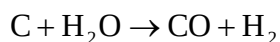
Spalování uhlí je složitým procesem, při němž je běžně využíváno prachové uhlí pro výrobu páry ať již ve spalovačích s fluidním ložem, nebo pro redukci rudné vsázky ve vysoké peci. Výsledky spalování závisí na mnoha parametrech použitého uhlí, a to jak na jeho prouhelnění, petrografickém typu a macerátovém složení, tak na procesních podmínkách spalování. [1]

Spalovací proces využívá jako zdroje tepla reakce uhlíku s kyslíkem na povrchu paliva. Vzhledem k heterogennímu charakteru uhlí probíhá spalování uhelné částice ve více stupních. Tyto stupně, které se částečně překrývají, závisejí na fyzikálních podmínkách, konečné teplotě, době styku i na samotných vlastnostech daného uhlí. [1]

Spalování začíná chemisorpcí kyslíku na povrchu uhlí. Povrchově vázané oxidy se rozkládají za tvorby CO, který je následně v prostoru obklopujícím uhlík oxidován na CO₂. Oxid uhličitý potom odchází v proudu spalin, nebo je redukován na CO, přijde-li do styku s horkým uhlím. Spalování uhlí tedy probíhá nejméně ve třech reakcích uhlík – kyslík a oxidaci CO, jak ukazují následující reakce. [1]



Současně je oxidován i vodík. Jeho oxidace je následována reakcemi uhlíku s vodní parou a tvorbou vodního plynu. [1]



Existují dva základní typy spalování a to fluidní a klasické vysokoteplotní spalování.

2.3 Fluidní spalování

Fluidní spalování probíhá ve fluidních kotlích, kde je fluidní vrstva tvořena palivem, odsiřovacím aditivem (vápenec) a aditivem pro stabilitu fluidní vrstvy. Vrstva je ve fluidním stavu udržována přiváděným spalovacím vzduchem a zpětným zaváděním spalin. [2]

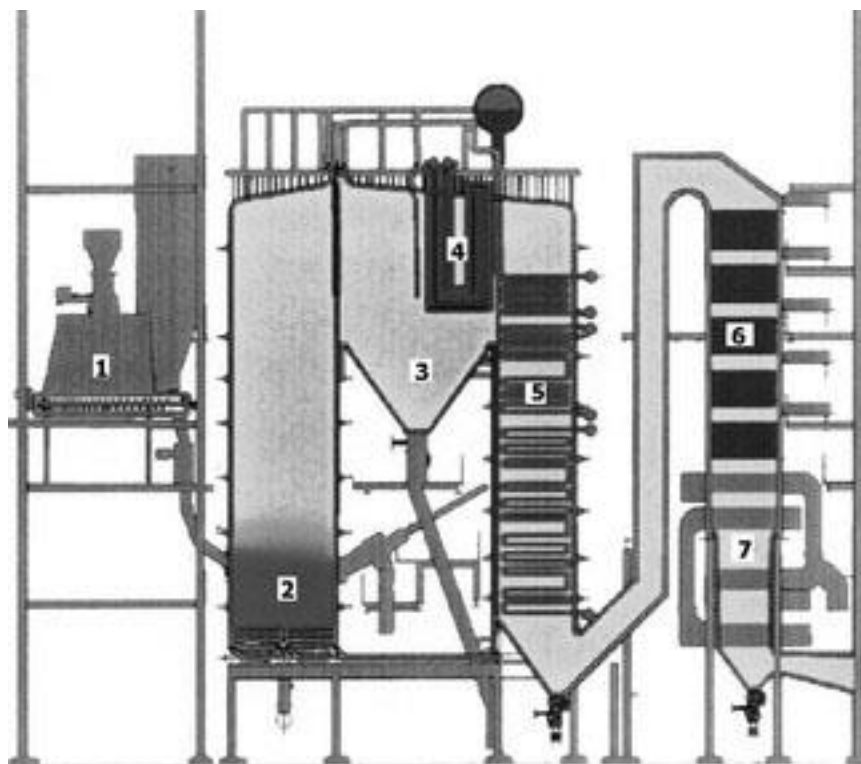
Tato technologie je modernější než klasické vysokoteplotní spalování, také je šetrnější k životnímu prostředí, neboť využívá nízké teploty spalování do 850 °C a produkuje mnohonásobně menší emise oxidu dusíku NO_x . Další výhodou fluidního spalování je fakt, že se ve fluidních kotlích dají spalovat méně hodnotná paliva s nízkou výhřevností. Naopak nevýhodou je citlivost na granulometrii paliva. [2]

Nízká teplota spalování ale představuje problém pro úplné spálení uhelné prachové částice. Proud spalin strhává s vyhořelými částicemi i částice, které díky nízké teplotě nestihnou zcela vyhořet, tedy nevyhořelé částice. Fluidní kotle jsou proto technologicky řešeny tak, aby úlet obsahující nespálené částice byl opětovně, až několikanásobně, znovu zaveden do spalovací komory kde dohoří, nebo byl dohořen zvlášť v dospalovací komoře. Jednou z velkých výhod fluidního spalování je možnost částečného odsíření spalin (a to 40 až 95 % podle typu kotle) již ve spalovací komoře přidáním aditiva do paliva. Fluidní kotle tedy nevyžadují dodatečné odsiřovací jednotky za kotlem a mají nižší komínovou ztrátu. [2]

2.3.1 Atmosferické fluidní kotle se stacionární vrstvou

V atmosferickém fluidním kotli se stacionární vrstvou je palivo přiváděno ze zásobníku paliva do spalovací komory. Po dosažení prachové rychlosti fluidizace se vytvoří fluidní vrstva charakterizující počátek vzniku stacionární fluidní vrstvy. Jednotlivé částice se ve vrstvě intenzivně přemísťují, což výrazně zintenzivňuje přenos tepla a hmoty a vytvoří se expandovaná fluidní vrstva. Fluidní vrstva se chová jako kapalina, kdy vyhořelé a tedy lehčí částice vyplouvají k hladině a je možné je jako popel při hladině vypouštět, naopak čerstvé palivo lze pod hladinou do vrstvy dodávat. Jelikož jemnější částice frakce z vrstvy vyhořívají pouze částečně, roste nežádáný nedopal v úletu. [2]

Funkce atmosferického fluidního kotle se stacionární fází je založena na přívodu paliva do spalovací komory spolu se spalovacím vzduchem. Primární vzduch je veden skrze fluidní rošt a vytváří z paliva a aditiva fluidní vrstvu. Spaliny znečištěné popílkem pak odchází dohořívající komorou do mezitahu, kde je odloučena velká část tuhého úletu. Dále spaliny prochází výhřevnými plochami parní části kotle. Výsledný popílek je odveden na úložiště, či je u některých systémů zaváděn zpět do fluidní vrstvy. [2]



Obrázek 1

Schéma atmosferického fluidního kotle se stacionární fluidní vrstvou. 1 – zásobník paliva, 2 – fluidní vrstva, 3 - obratová komora, 4 a 5 – přehřívák, 6 – ekonomizér, 7 – ohřívák vzduchu [2]

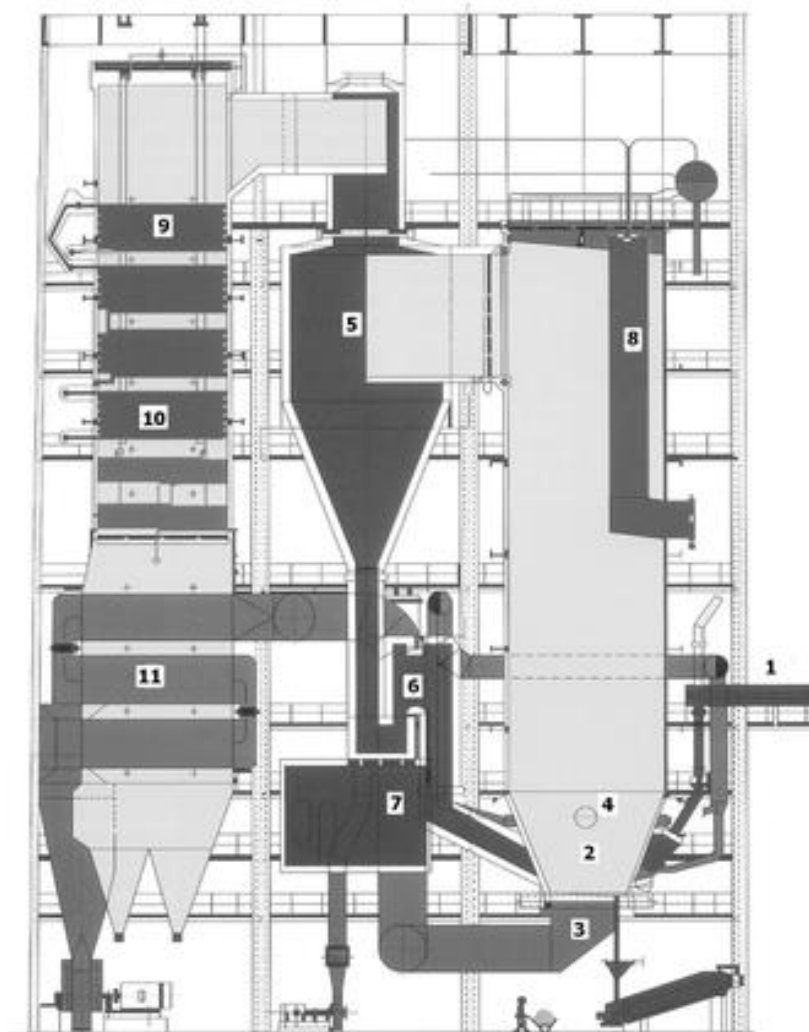
2.3.2 Atmosferické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou

Řešením nežádaného nedopalu v úletu je zvýšení fluidizační rychlosti a tedy přechod k cirkulující fluidní vrstvě. [2]

V atmosferickém fluidním kotli s cirkulující fluidní vrstvou je uhlí spalováno ve fluidní vrstvě obsahující popel a vápenec, přičemž je rychlost proudění spalovacího vzduchu volena tak, aby se vytvořila cirkulující fluidní vrstva. Unášené tuhé částice jsou odlučovány v cyklonovém odlučovači a vráceny zpět do vrstvy, což zajišťuje jejich vyhoření. Vystupující horké spaliny předávají své teplo v následujícím kotli na odpadní teplo, a to spolu s teplem z nezbytného chlazení fluidního ohniště, je použito k výrobě páry pro konvenční parní cyklus. [2]

Na rozdíl od kotlů se stacionární vrstvou není u těchto kotlů zřetelná hladina fluidní vrstvy, která expanduje do prostoru ohniště. V důsledku cirkulace přes sifon se pevné částice vrací zpět do ohniště. Uvádí se, že průměrně velká částice paliva cirkuluje 10-15 krát, než dojde k jejímu vyhoření. [4]

Princípem fungování kotlů s cirkulující fluidní vrstvou je převod drceného paliva a mletého vápence do fluidní vrstvy. Roštem se přivádí primární vzduch do kotle. Nad rošt se přivádí vzduch sekundární. Spaliny ze spalovací komory odchází do cyklonu, kde se odloučí 90 % prachových částic. Částice se vrací přes sifon zpět do fluidní vrstvy. Vrácení popelu je možné i přes externí chladič polepu, jenž nám umožňuje regulovat výkon kotle a parametry páry. [4]



Obrázek 2

Schéma atmosferického fluidního kotle s cirkulující fluidní vrstvou. 1 – přívod paliva, 2 – fluidní vrstva, 3 – primární vzduch, 4 – sekundární vzduch, 5 – cyklon, 6 – fluidní uzávěr (sifon), 7 – externí chladič popelu, 8 a 9 – přehřívák, 10 – ekonomizér, 11 – ohřívák vzduchu [2]

2.4 Vysokoteplotní spalování

Vysokoteplotní spalování je klasický způsob spalování uhlí, které probíhá při teplotách mezi 1150 °C a 1750 °C. Celý proces je spojen se vznikem variabilního množství oxidu siřičitého, který se musí ze spalin odstraňovat vhodnou metodou odsíření, v minulosti díky tomuto plynu vznikaly tzv. kyselá deště, jež způsobovaly rozsáhlé ekologické škody zejména v horských oblastech a oblastech v okolí elektráren.

2.4.1 Práškové kotle

V práškových kotlích se spaluje uhelný prášek s velikostí zrn menších než 1mm. Mletím se uhlí mnohonásobně zvětšuje měrný povrch, a tím tedy dochází k intenzivnějšímu spalování. [4]

Práškové kotle jsou používány pro nejvyšší výkony, neboť nemají rošt, který by snižoval teplotu primárního přiváděného vzduchu. [4]

Postup spalování je následující. Uhlí se v mlýnech vysuší a současně rozemele na prášek o dané hrubosti zrn. Rozemletý prášek následně putuje přes zásobník, odkud je převáděn pneumatickým nosným médiem (spaliny, směs, kombinace spalin a směsi) do ohniště, kde dohromady tvoří primární směs. Primární směs spolu se sekundárním vzduchem pokračuje do kotle práškovými hořáky. V prostoru ohniště se dále smísí s terciálním vzduchem. Spalovací vzduch bývá předehříván na teplotu mezi 300 až 450 °C. [4]

Mezi nevýhody spalování uhlí v práškových kotlích patří počáteční investiční náklady na mlýny a také vysoké znečištění spalin popílkem, jež žádá vyšší požadavky na odprašovací zařízení. [4]

2.4.2 Granulační ohniště

Granulační ohniště se využívají pro spalování méněhodnotných paliv. Spalovací komora bývá intenzivně chlazená, aby nedošlo k překročení teploty tečení popele. Částice popele jsou během spalování natavené, shlukují se a tvoří škváru. Škvára padá do výsyvky ve spodní části ohniště, ze které je neustále odváděna. [4]

Ve škváře je zachyceno 8–20 % z celkového množství popeloviny obsažené v palivu. Zbytek odchází se spalinami a je nutno jej zachytávat v odprašovacích zařízeních. [4]

2.4.3 Výtavná ohniště

Výtavná ohniště jsou určena především pro spalování kvalitních černých uhlí s vyšší spalovací teplotou, neboť je třeba v ohništi dosáhnout, posléze i překročit, teplotu tečení popele. Výsledkem je struska v tekutém stavu. [4]

Výtavné kotle se konstruují jako jednoprostorové či dvouprostorové, kde se nachází výtavný a vychlazovací prostor oddělený struskovou mříží. Výtavný prostor slouží ke spálení paliva a odvodu tekuté strusky. Dno výtavného ohniště je opatřeno výtokovým otvorem. Pro usnadnění odtoku strusky s vysokou teplotou tavení popele je do paliva přidáváno tavidlo. V oblasti výtoku je i nejvyšší teplota a to z důvodu zabránění zatuhnutí strusky ve výtokovém otvoru. [4]

Vychlazovací prostor zajišťuje vychlazení spalin pod teplotu měknutí popele proto, aby nedocházelo k nalepování popílku na teplosměnné plochy. Cílem struskové mříže je udržení co nejvyšší teploty ve výtavné komoře. [4]

2.4.4 Roštové kotle

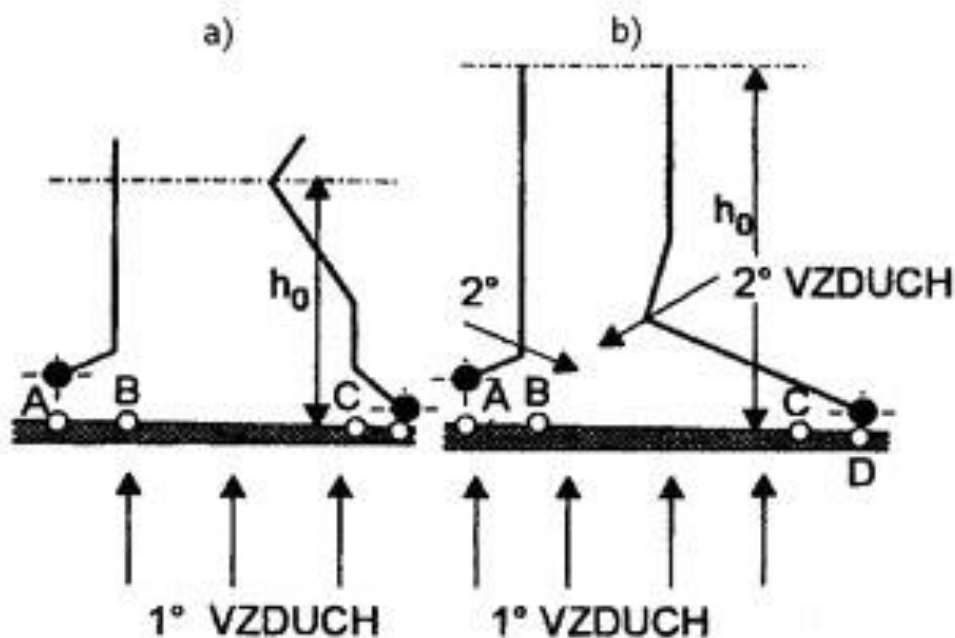
Roštové kotle slouží ke spalování kusových paliv v pevné vrstvě v rozmezí teplot 1350 °C a 1450 °C. Ačkoliv je dnes v provozu mnoho roštových kotlů na uhlí, nové se již téměř

nestaví, neboť v současné době se rozrůstá snaha o spalování biomasy či komunálních a průmyslových odpadů. Kotle se tedy přizpůsobují novým požadavkům. [4]

Palivo se ze zásobníků dostává přes hradítko výšky na rošt. Na roštu se uhlí vysuší ohřevem na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž se z něj vypuzuje povrchová a hygroskopická voda. Následně je třeba při $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ z uhlí uvolnit prchavé hořlaviny. Prchavá hořlavina shoří a zapálí se vrstva tuhé hořlaviny. V zápětí dochází k dohořívání tuhé fáze a chladnutí tuhých zbytků.

Škvára, které je až 60-70 % všech tuhých zbytků, odchází přes škárový jízek do škvárové výsypky. [4]

Spalování v roštových ohništích probíhá na dvou místech a to na roštu, kde se spaluje tuhý uhlík, a v prostoru nad vrstvou paliva, kde se spaluje uvolněná prchavá hořlavina. Z tohoto pohledu rozeznáváme dvě základní koncepce konstrukce. Ohniště s jedním ohniskem hoření (pro paliva s nízkým podílem prchavé hořlaviny – antracit, černé uhlí) a ohniště s dvěma ohnisky hoření (pro paliva s vysokým obsahem prchavé hořlaviny – hnědé uhlí, biomasa). [4]



Obrázek 3

Ukázka tvaru ohniště roštového kotle a) s jedním ohniskem hoření, b) s dvěma ohnisky hoření. [2]

2.5 Snižování emisí síry

Při spalování uhlí odchází ve spalinách z ohniště řada škodlivin znečišťujících ovzduší. Spalovací zařízení tedy musí být konstrukčně řešeno a spalovací proces v něm probíhající veden tak, aby koncentrace těchto škodlivin nepřekračovala limitní koncentrace dané zákonem o ochraně ovzduší před znečišťujícími látkami. [2]

2.5.1 Odsiřování uhlí

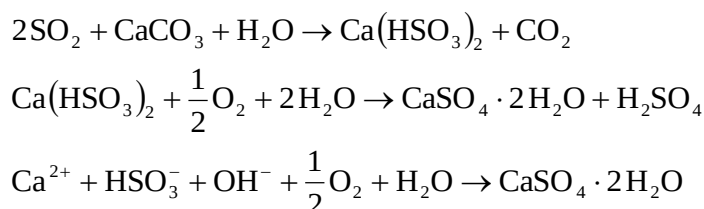
Síru je možné odstranit již z uhlí nejčastěji paroplynovým cyklem. Podstatou celého procesu je tlakové zplynění uhlí parou a vzduchem, následné čištění a desulfurace vyrobeného

plynu. Chemicky vázaná energie plynu je po spálení využita v plynové turbíně a k výrobě páry na pohon parní turbíny. Elektrická energie prochází třemi výrobními stupni s využitím energie expanzní turbíny, plynové turbíny a parní turbíny. [8]

Výhodou odstraňování síry přímo z uhlí je následná zvýšená účinnost výroby elektrické energie ve srovnání s klasickou tepelnou elektrárnou při dosažení ekologické nezávadnosti. [8]

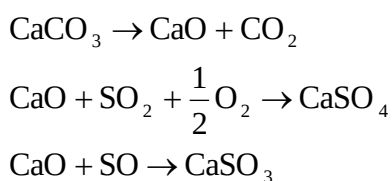
2.5.2 Odsiřování spalin

Odsiřování spalin při vysokoteplotním spalování probíhá v absorberu. Nejčastější odlučovací metoda je mokrá vápencová vypírka spalin. Jedná se o reakci oxidu siřičitého s vodní suspenzí jemně namletého vápence, za vzniku vysoce čistého dihydrátu síranu vápenatého tzv. energosádrovce. Tento proces vyjadřují následující rovnice. [6]



Absorbérem bývá nádoba se soustavou sprch. Do kapiček sprchovací suspenze se absorbuje oxid siřičitý, kapičky s již navázaným oxidem siřičitým padají do jímky. V jímce dochází k oxidaci siřičitanu a následné krystalizaci samotného energosádrovce. [6]

Fluidní spalování umožňuje odsíření přímo ve fluidní vrstvě. Provádí se tak, že se do fluidního lože dává mletý vápenec, který se vlivem teploty rozkládá na oxid vápenatý. Oxid vápenatý se působením oxidu siřičitého a kyslíku sulfátuje na síran vápenatý, jak znázorňují následující rovnice. [7]



2.6 Produkty spalování tuhých paliv

Odpadními produkty spalovacího procesu jsou popílký a struska. V dnešní době je velká snaha o využívání druhotných surovin, tedy i těchto odpadů. [9]

Složení popílků je velmi variabilní a závislé na ložisku uhlí, ze kterého byl popílek vyprodukován, dále na technologii spalování, kdy například fluidní popílký vykazují jiné vlastnosti než popílký vysokoteplotního spalování. Každý popílek má své specifické složení, které se může i v průběhu těžby měnit. Nelze tedy vytvořit unifikované řešení. Nutností je přistupovat ke každému zdroji popílku individuálně. [9]

Z důvodu těchto překážek se velká část popílků ukládá na úložiště. [10]

2.6.1 Vysokoteplotní popílký

Popílký odchází ze spalovacího procesu nejčastěji ve formě sklovitě-amorfní. Z velké většiny jsou tvořeny částicemi, které mají velikost od 1 μ m do 100 μ m a sférický tvar. Chemické složení částic je variabilní. Hlavními prvky jsou vždy hliník, křemík, vápník a železo. Z mineralogického hlediska popílký obsahují především beta křemen a mullit. [12] Vlastnosti popílký, jak chemické tak fyzikální, závisí na spoustě faktorech. Například na stupni rozemletí uhlí, teplotě plamene, oxidačních podmínkách zahrnujících předcházející zpracování související s odstraňováním oxidů síry, skladováním, atd. [10]

Samotný vysokoteplotní popílek má pucolánové vlastnosti, které mu umožňují využití v širokém spektru možností. Popílký mají kyselý charakter, díky obsahu SiO₂ a liší se od sebe zejména obsahem CaO. Nejvyšší obsah CaO mají popílký ze spalování hnědého uhlí. Nejnížší obsah jak CaO, tak SiO₂ mají naopak popílký ze spalování uhlí černého. [10]

Vysokoteplotní popílký bývají využívány ve stavebnictví a při výrobě stavebních hmot. Velkou měrou se podílí při přípravě betonu, malt, cementu, porobetonu a umělého kameniva. Například při výrobě cihel tvoří popílek až 90 % materiálu a výroba je prováděna za studena. [10]

2.6.2 Energosádrovec

Energosádrovec je produktem odsiřovacího zařízení. Tento název se používá pro odlišení od přírodního sádrowce, který se vyskytuje jako nerost a je také využíván v průmyslu. Energosádrovec je čistší forma než přírodní sádrovec. [11]

V cementárnách je energosádrovec využíván jako přísada pro regulaci tuhnutí cementu. Také je používán pro výrobu sádry a sádrokartonových desek. [11]

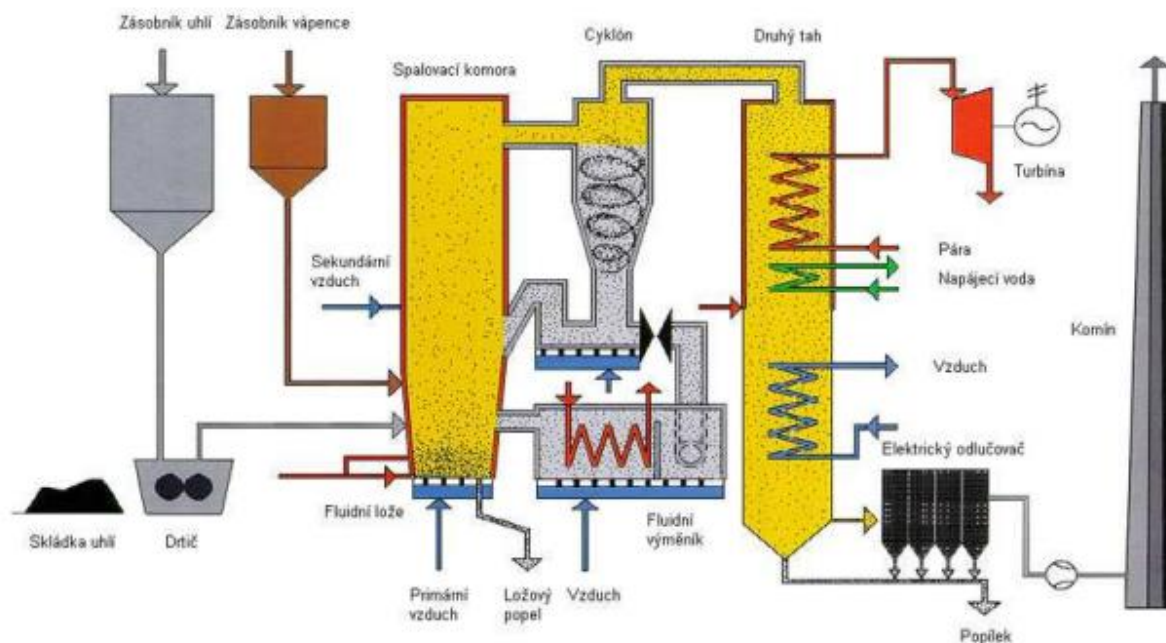
První fází při využití energosádrowce je jeho odvodnění, následně se zahřeje na teplotu kalcinace, tedy 100 °C, při čemž vzniká α -sádra. Pokud je sádra kalcinována za zvýšeného tlaku 0,4-0,5 MPa a teploty 120°C až 130°C vzniká α -sádra s výrazně lepšími vlastnostmi (pevnost, mrazuvzdornost). [11]

Tyto vzniklé sloučeniny mají svá další využití. Úpravou množství stabilizátu lze za určitých podmínek připravit vrstvu, která splňuje požadavky na těsnicí materiál pro skládky. Směsi α -sádry se struskou také mohou být využity jako náhrada betonu. [11]

2.6.3 Fluidní popílký

Popílký z fluidního spalování lze dělit na dva druhy. Hrubý ložový popel, který propadáva roštem a částice tohoto popele jsou těžší a větší díky vysokému obsahu páleného vápna a anhydridu. Hrubý ložový popel má výborné hydraulické vlastnosti, proto tvrdne již při míchání s vodou. [13]

Druhou skupinou je úletový popílek, jež se zachycuje na filtrech na elektrostatických odlučovačích. Je tvořen malými lehkými částicemi a má nižší obsah oxidu vápenatého než popel ložový. Společně s anhydridem je nositelem hydraulických vlastností. [13]



Obrázek 4

Schéma produkce a sběru fluidního popílku [25]

2.6.4 Kotelní struska

Odpadním produktem vysokoteplotního spalování je kotelní struska. Obecně se jedná se o část roztaveného popela. Kotelní struska je směs černých částí s hladkým sklovitým vzhledem, kdy velikost částic se pohybuje mezi hrubostí hrubého písku až jemného štěrku. [15]

Množství strusky se odvíjí od typu použitého kotle. Standartní kotel vyprodukovává kolem 50 % vedlejších produktů ve formě strusky. Vedle toho například cyklonový kotel vytváří 70 – 80 % vedlejších produktů ve formě strusky. [15]

Obecně struska obsahuje tyto fáze: Oxid křemičitý (SiO_2), oxid železitý (Al_2O_3), oxid vápenatý (CaO) s příměsí hořčíku, vápníku a sulfidu. Další důležitou složkou strusky je také mullit (Al_2SiO_5). [15]

Kotelní struska má dobré fyzikální vlastnosti jako je vysoká oděruvzdornost, inertnost vůči chemickým látkám a má jednotnou hustotu, což nabízí široké uplatnění v různých odvětví průmyslových aplikací. Vzhledem k tomu, že obsahuje méně než 1 % krystalického oxidu křemičitého, díky čemuž nevytváří křemenný prach, nehrozí silikóza materiálu. Dále má ostrohranná zrna kubického tvaru, čímž zvyšuje svoji řeznou rychlost a účinnost. Vzhledem k této vlastnosti se hodí pro otryskávání. [14]

Další využití nalézá jako náhradní přísada za písek do asfaltu. Zlepšuje též protismykové vlastnosti a vzhled povrchu vozovky, neboť je odolná vůči klimatickým a povětrnostním jevům. Bývá též používána v zimních měsících jako posypový materiál vozovek. [15]

V neposlední řadě lze strusku díky svému velkému obsahu mullitu, který má vysokou teplotu tání, využít jako přísadu žáruvzdorných materiálů.



Obrázek 5

Fotografie kotelní strusky z Elektrárny Počerady

2.7 Možnosti odstranění Fe ze strusky

Složení strusky, jakožto odpadního produktu spalování uhlí, závisí primárně na typu uhlí, druhotně i na jeho místě původu.

Mimo obecné složení struska obsahuje i řadu kovů, mezi nimiž je i železo, které významně snižuje celkovou teplotu tání materiálu. [16] Pro využití strusky v žárovzdorných materiálech je tento fakt naprosto nežádoucí, a tedy je nezbytně nutné co největší část železných fází odstranit.

2.7.1 Magnetické separátory

Jedna z možností odstranění železa, která je založena na jeho feromagnetických vlastnostech, tedy na pomoci magnetu. [17]

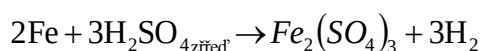
K magnetickému odstranění železa se používají tzv. magnetické bloky. Tyto magnetické bloky jsou ideální pro odstraňování železných částic z materiálových toků obsahujících relativně malé množství železných částic. [17]

Pro odstraňování železných částí magnetem je nutné strusku nejprve pomlet a získat frakci o velikosti částic zhruba 10–20mm. Tato frakce se v tenké vrstvě rozprostře na pásový dopravník, nad kterým je zavěšen magnetický blok, který železo zachycuje. Účinnost odstranění železa se v tomto případě pohybuje okolo 80 %. [17]

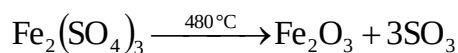
Problémem této metody spočívá v tom, že některé části železa jsou obaleny v popelu a tudíž nemagnetizují.

2.7.2 Loužení v kyselině sírové

Železo je kov, který se působením koncentrovaných kyselin pasivuje, tedy na svém povrchu vytváří vrstvičku oxidu, která již brání dalšímu kontaktu železa s kyselinou. Se zředěnými kyselinami probíhá reakce, při níž vznikají soli této kyseliny.



Loužením železa v kyselině sírové tedy dostaneme síran železnatý, který je možno dále odbourat zahřátím nad jeho teplotu rozkladu, která činí 480 °C. V tomto případě se síran železitý rozloží na oxid železitý a oxid sírový.

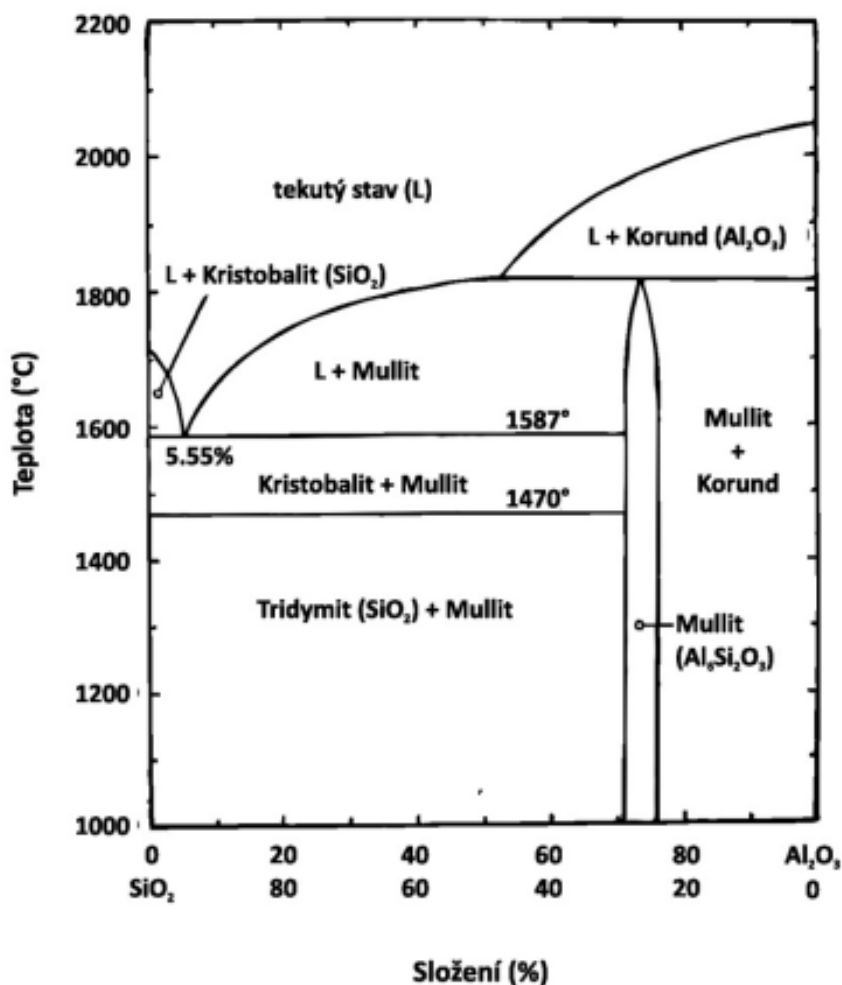


2.8 Žárovzdorné materiály v soustavě SiO₂-Al₂O₃

I přes neustálý vývoj nových žárovzdorných materiálů největší objem výroby dodnes zaujímá tradiční šamot. Šamot je ve své podstatě výrobek z jílu, který je ve směsi zčásti jako plastická složka, a z části předpálený jako hrubší ostřívo. Termín šamot se rozšiřuje i na konečný výrobek. Podle druhu použitých surovin a jejich úpravy se získá materiál různé kvality.

Obsah Al₂O₃ v šamotu se pohybuje v mezích 15 až 46 %. Větší obsah Al₂O₃ svědčí o jeho zavedení nejílovou surovinou. Vyšší obsah SiO₂ pochází buď z jílové suroviny, nebo byl záměrně zaveden jako křemen. [21]

Podle vlastností a kvality se šamotové materiály rozdělují do několika skupin, přičemž hlavními kritérii jsou nejčastěji: žárovzdornost, obsah Al₂O₃, pórovitost a pevnost. Kombinace vlastností pak určuje obor použití. Kromě tvarovaných výrobků se dodávají i zrnité šamotové směsi, určené do malt pro stavbu pecí. [21]



Obrázek 6

Fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [21]

2.8.1 Mullitové žárovzdorné materiály

Hranice obsahu Al_2O_3 je u šamotových výrobků při 46 hmot. %. Zvyšuje-li se obsah Al_2O_3 nad tuto hodnotu, žárovzdornost dále stoupá. Dostáváme tak další typy výrobků. [21]

Jedním z typů žáruvzdorných materiálů vyskytujících se v soustavě $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ jsou materiály mullitového typu. [21]

Mullitové žáruvzdorné materiály se vyznačují obsahem Al_2O_3 v rozmezí 60 až 75 %. Díky svému vysokému obsahu oxidu hlinitého jsou taktéž nazývány materiály vysoce hlinitými. [22]

Ke zvýšení obsahu Al_2O_3 na hodnotu příslušející mullitu (72 hmot. %) lze použít Al_2O_3 , popřípadě jako ostřívo syntetický mullit, připravený předem ze směsi jílu a Al_2O_3 reakcí při 1650 až 1700 °C nebo tavením. Další a nejčastější možností je použití přírodního kyanitu, který má ovšem při přeměně v mullit silnou expanzi, proto je nutné jej předem kalcinovat. Menší expanzi má sillimanit a ještě menší andalusit, tudíž u těchto minerálů již kalcinace není nutná. Tyto suroviny přejímají funkci ostříva, ale nejsou chemicky a mineralogicky inertní jako šamot. Jejich expanze při přeměně v mullit kompenzuje smrštění jílové složky, již se do

směsi zavádí asi 10%. Obsah Al_2O_3 v minerálech skupiny sillimanitu činí teoreticky 63 hmot. %, což odpovídá výtěžku mullitu 86 %. [21, 22]

Nejkvalitnějšími jsou výrobky z čistého syntetického mullitu s minimálním obsahem skelné fáze. Nad 72 % Al_2O_3 je rovnovážnou skelnou fází vedle mullitu i korund. Tyto materiály odolávají teplotám 1770 až 1850 °C. Nezanedbatelný je také fakt, že tyto materiály vynikají svojí objemovou stálostí při použití. [21]

Své uplatnění našli jako žáruvzdorné vyzdívky pro průmyslové pece. [21]



Obrázek 7

Ukázka žáruvzdorné vyzdívky pece firmy FORNAX

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a suroviny

- Kotelní struska z Elektrárny Počerady (EPC)
- Kotelní struska z Elektrárny Tisová (ETI)
- Kotelní struska z Elektrárny Ledvice (SL)
- Kyselina sírová 96 % p.a.
- Destilovaná voda

3.2 Popis experimentu

Prvním krokem experimentu bylo vysušení kotelní strusky v sušárně při 110 °C do konstantní hmotnosti. Vysušená struska byla podrobena XRD analýze a žárové mikroskopii za účelem získání základních dat o původní surovině.

Druhým krokem bylo míchání strusky v kyselině sírové za účelem vyluhování železa. Bylo naváženo 10g strusky a následně kvantitativně převedeno do kádinky se 100ml kyseliny sírové. Do kádinky bylo vloženo míchadlo a pomocí magnetické míchačky celá suspenze za laboratorní teploty míchána.

Koncentrace kyseliny a časy míchání uvádí Tabulka 1

Tabulka 1: *Parametry pro louhování v kyselině sírové*

struska	kyselina sírová	doba míchání [min]
10g EPC	100ml 5% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g EPC	100ml 10% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g EPC	100ml 30% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g ETI	100ml 5% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g ETI	100ml 10% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g ETI	100ml 30% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g SL	100ml 5% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g SL	100ml 10% H ₂ SO ₄	30
		60
		120
10g SL	100ml 30% H ₂ SO ₄	30
		60
		120

Po domíchání bylo ze suspenze odstraněno magnetické míchadlo a celý její objem přelit do Büchnerovy nálevky připravené aparatury pro filtraci za sníženého tlaku. Z filtrátu se odebral vzorek pro ICP-MS analýzu a poté se důkladně promyl filtrační koláč, aby se odstranily veškeré zbytky síranů.

Řádně promytý a zfiltrovaný filtrační koláč byl sušen při 110 °C do konstantní hmotnosti v sušárně s nucenou konvekcí. Po vychladnutí v exikátoru, byla u vzorků sledována teplotní odolnost metodou žárové mikroskopie.

Použité metody chemické analýzy

3.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je metoda určená pro studium vnitřní struktury krystalických látek. Každá krystalická látka má svůj specifický difraktogram, dle kterého ji můžeme jednoznačně identifikovat. [18]

Metoda rentgenové difrakční analýzy je založena na principu interakce fotonů RTG záření s elektrony atomů zkoumané látky, přičemž dochází k pružnému rozptylu RTG záření beze ztrát energie. Díky uspořádání atomů v krystalické fázi, které je pravidelné a periodické, dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, tvar i intenzita závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v trojrozměrném prostoru. [18]

Díky výstupu rentgenové difrakční analýzy, tedy difrakčnímu obrazci, je umožněno zpětně studovat fázové složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [18]



Obrázek 8

Snímek rentgenového difraktometru Empyrean od firmy Panalytical. [18]

3.2.2 Žárová mikroskopie

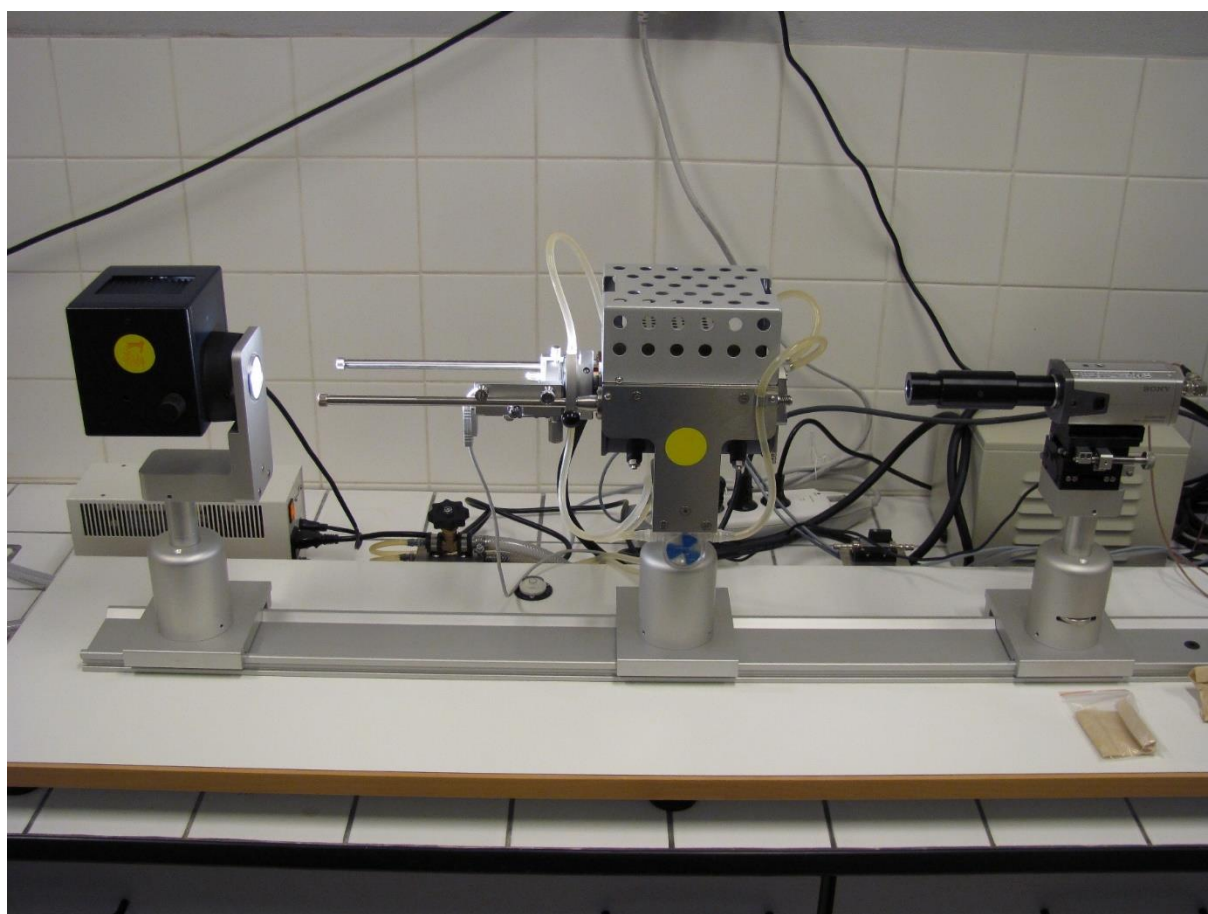
Žárová mikroskopie se řadí mezi základní metody termické analýzy, která studuje změny vlastností zkoumaného vzorku, jenž je vystaven kontrolovanému teplotnímu programu.

Principem metody je zaznamenávání tvarových změn tělíska o velikosti 3 mm v závislosti na teplotě. Tyto změny jsou následně vyhodnocovány v procentech, vztažených na velikost vzorku při laboratorní teplotě. Jako podložka se většinou používá čistá korundová destička. [23]

Podle teplot, kterých může žárový mikroskop dosáhnout, existuje několik druhů těchto mikroskopů a to nízkoteplotní (60 °C), středně teplotní (350 °C) a vysokoteplotní (až do 3000 °C). Z převážné části se jedná o jednoúčelová zařízení s dlouhou pracovní vzdáleností objektivu s korekcí na silná krycí skla zahřívací komory, což přináší nevýhodu v poměrně malých hodnotách dosahovaného zvětšení. [23]

Měření nejčastěji probíhá za lineárního vzestupu teploty 5 °C za minutu. Od první pozorovatelné změny tělíska se fotograficky zachycuje průběh změn na tělísku se současným zaznamenáváním teploty. [23]

Výhoda této metody spočívá v tom, že vzorek může být sledován při teplotách, při nichž dochází k jeho měknutí či tavení. [23]



Obrázek 9

Snímek žárového mikroskopu HESSE INSTRUMENTS EM-201

3.2.3 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (dále jen ICP-OES) se řadí mezi jednu z nejmodernějších a nejcitlivějších metod prvkové analýzy. Touto metodou se mohou stanovovat jak vzorky kapalné, tak i pevné. Umožňuje přitom nejen mimořádně citlivou analýzu obsahu 90 jednotlivých prvků, ale i zjištění zastoupení jednotlivých izotopů daného prvku ve vzorku. [24]

Principem metody je, že se kapalný vzorek zmlží a vzniklý aerosol je proudem argonu unášen do plazmového hořáku, kde se teplota pohybuje mezi 6000 – 10000 K. Při této teplotě je v hořáku odpařováno rozpouštědlo a vzorky jsou atomizovány a ionizovány za vzniku iontů typu M^+ . Ionty dále pokračují do prostoru s vakuem, iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem. Úlohou iontové optiky je rozostření iontového svazku tak, aby obešel pohlčovač fotonů, poté ho opět zaostřit a vhodně urychlit do kvadrupólového analyzátoru. Ten slouží k dalšímu oddělení iontů dle jejich relativních molekulových hmotností. Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče, na které se vkládá stejnosměrné napětí a zároveň střídavé radiofrekvenční pole, které umožní pohyb iontů směrem k detektoru. [24]

Iontový detektor funguje tak, že po nárazu měřeného iontu na první elektrodu se uvolní sekundární elektrony, které jsou elektrickým polem urychlovány k další elektrodě, kde vybudí opět větší množství elektronů. Na výstupu detektoru je pak získán měřitelný elektrický proud a ten je počítačem zpracován k určení koncentrace měřeného prvku ve vzorku. [24]



Obrázek 0

Snímek emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem Horiba Ultima 2

3.2.4 Měření vlhkosti

Vlhkost kotelní strusky byla měřena následujícím způsobem. Do Petriho misky bylo naváženo a rovnoměrně rozprostřeno určité množství kotelní strusky. Ta byla ponechána v sušárně nastavené na 110 °C po dobu 24h, tedy do doby kdy již byla hmotnost strusky konstantní a nadále se nesnižovala. Z rozdílu hmotností před a po vysušení byla vypočítána vlhkost materiálu.

Po dosažení konstantní hmotnosti strusky byly zjištěny následující hodnoty:

Tabulka 2: *Vlhkost EPC*

hmotnost vlhké strusky [g]	hmotnost suché strusky [g]	vlhkost [%]
95,46	67,86	28,91
88,34	62,79	28,92
průměrná vlhkost strusky		28,92

Tabulka 3: *Vlhkost ETI*

hmotnost vlhké strusky [g]	hmotnost suché strusky [g]	vlhkost [%]
80,33	63,91	20,44
56,52	44,04	22,08
průměrná vlhkost strusky		21,26

Tabulka 4: *Vlhkost SL*

hmotnost vlhké strusky [g]	hmotnost suché strusky [g]	vlhkost [%]
86,06	47,03	45,35
107,81	58,33	45,89
průměrná vlhkost strusky		45,62

Z naměřených dat vyplývá, že vlhkost strusky EPC byla 28,92 %, strusky ETI 21,26 % a strusky SL 45,62 %.

Vzhledem k poměrně nezanedbatelnému obsahu vody byla struska z důvodů objektivních výsledků vždy vysušena.

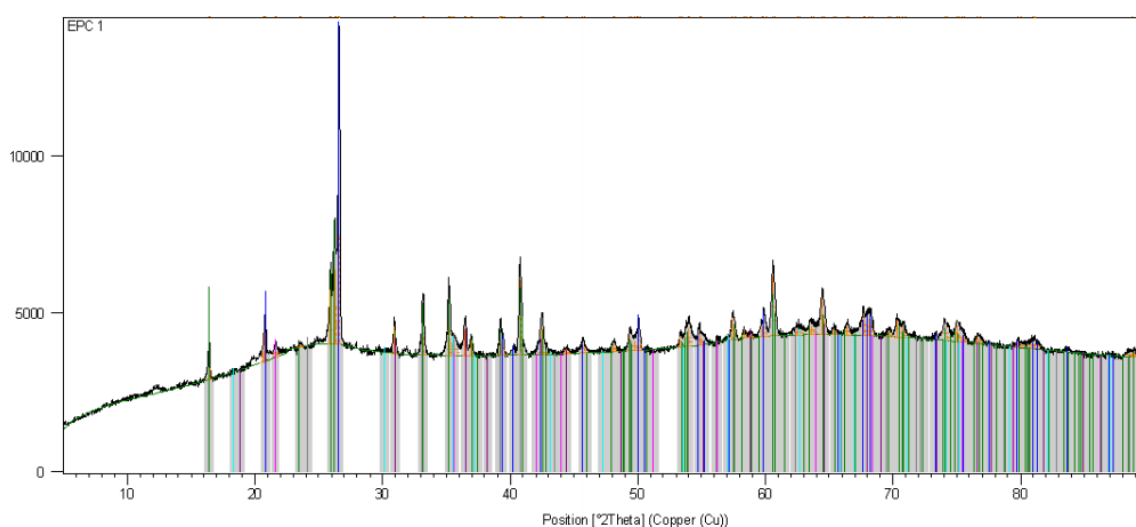
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Analýza vzorků

Za účelem získání informací o složení a teplotních charakteristikách použitých kotelních strusek byly provedeny níže popsané analýzy.

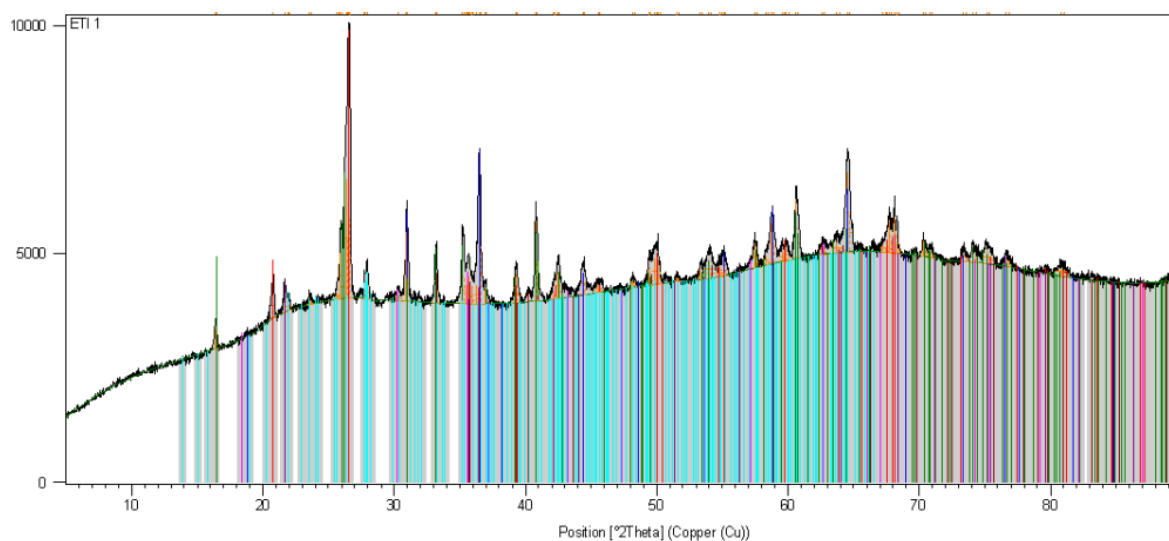
4.1.1 Určení fázového složení metodou XRD

Abychom zjistili fázové složení strusek, byly analyzovány metodou XRD. Z výsledných diagramů bylo následně odečteno procentuální množství mullitu, oxidu siřičitého, oxidu železitého, oxidu železnato-železitého, oxidů křemíku a dalších látek přítomných v dané struse.



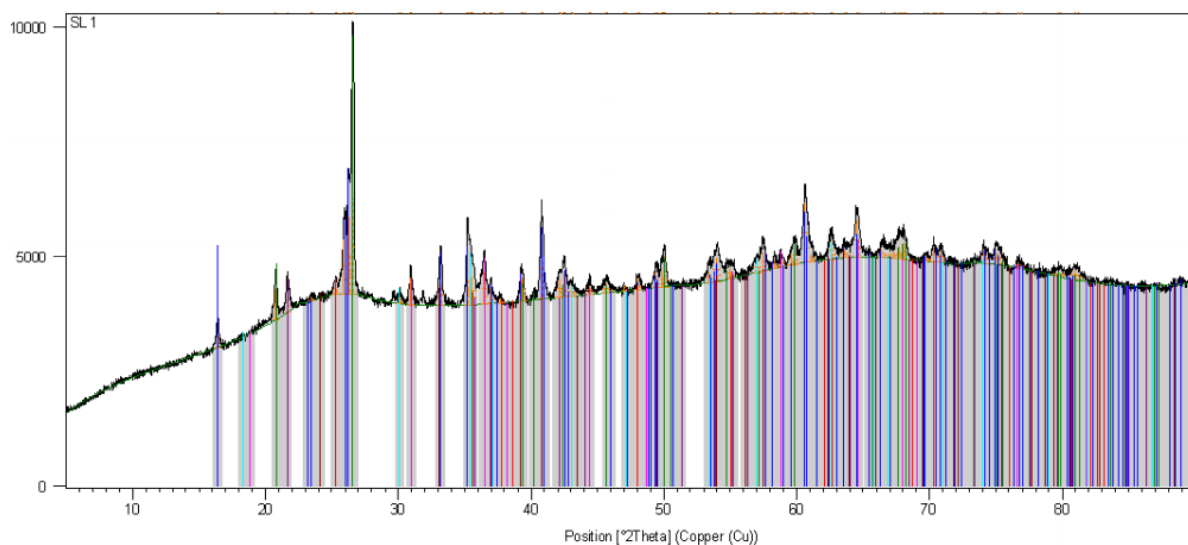
Obrázek 11

Difrakční diagram strusky EPC



Obrázek 12

Difrakční diagram strusky ETI



Obrázek 13

Difrakční diagram strusky SL

Z diagramů zobrazených na obrázcích 11–13 bylo odečteno a vypočítáno procentuální zastoupení látek.

Tabulka 5: *Fázové složení strusek (semikvantitativní stanovení z krystalického podílu cca 40 %)*

[%]	EPC	ETI	SL
mullit	58	43	55
SiO ₂	34	25	27
Fe ₂ O ₃	4	3	2
Fe ₃ O ₄	2	2	4
cristobalit	1	1	2
FeAl ₂ O ₄	-	13	5
TiO ₂	-	-	1
NaO.CaO.Al ₂ O ₃	-	12	-

4.1.2 Stanovení množství vyluhovaného železa

Po testech vyluhování nebo částečného vyluhování železných podílů bylo stanoveno množství především železa, jež se u jednotlivých vzorků podařilo převést do roztoku kyseliny sírové. Úkolem bylo vyluhovat co největší množství železa ze strusky. Každá struska byla míchána po různé časy v různých koncentracích kyseliny sírové, při čemž se vyloučila různá množství železa a dalších doprovodných prvků, jak ukazují tabulky 6 – 8.

Tabulka 6: Množství vyluhovaných prvků ze strusky EPC

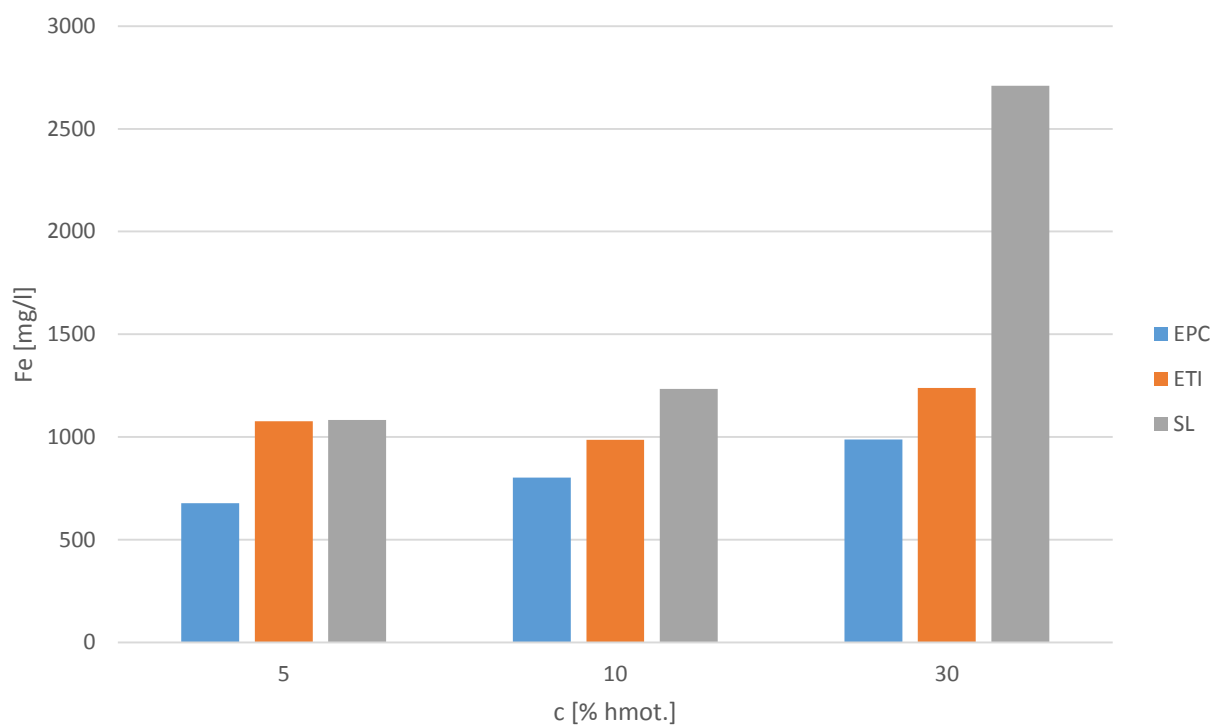
kyselina sírová	doba míchání [min]	Fe [mg/l]	Al [mg/l]	Ti [mg/l]
5% H ₂ SO ₄	30	456,716	309,612	21,303
	60	553,776	346,423	23,809
	120	677,109	422,308	27,916
10% H ₂ SO ₄	30	626,767	376,002	27,230
	60	816,669	454,685	32,344
	120	803,033	440,216	33,422
30% H ₂ SO ₄	30	1034,290	398,710	31,114
	60	1009,428	429,550	32,088
	120	987,328	463,723	35,506

Tabulka 7: Množství vyluhování prvků ze strusky ETI

kyselina sírová	doba míchání [min]	Fe	Al	Ti
5% H ₂ SO ₄	30	731,711	307,771	20,816
	60	811,524	329,361	22,854
	120	1076,736	470,283	29,970
10% H ₂ SO ₄	30	922,490	350,275	25,713
	60	1088,801	451,870	30,227
	120	985,518	436,354	28,534
30% H ₂ SO ₄	30	1065,703	380,505	26,723
	60	1163,465	440,414	31,225
	120	1239,433	477,129	31,229

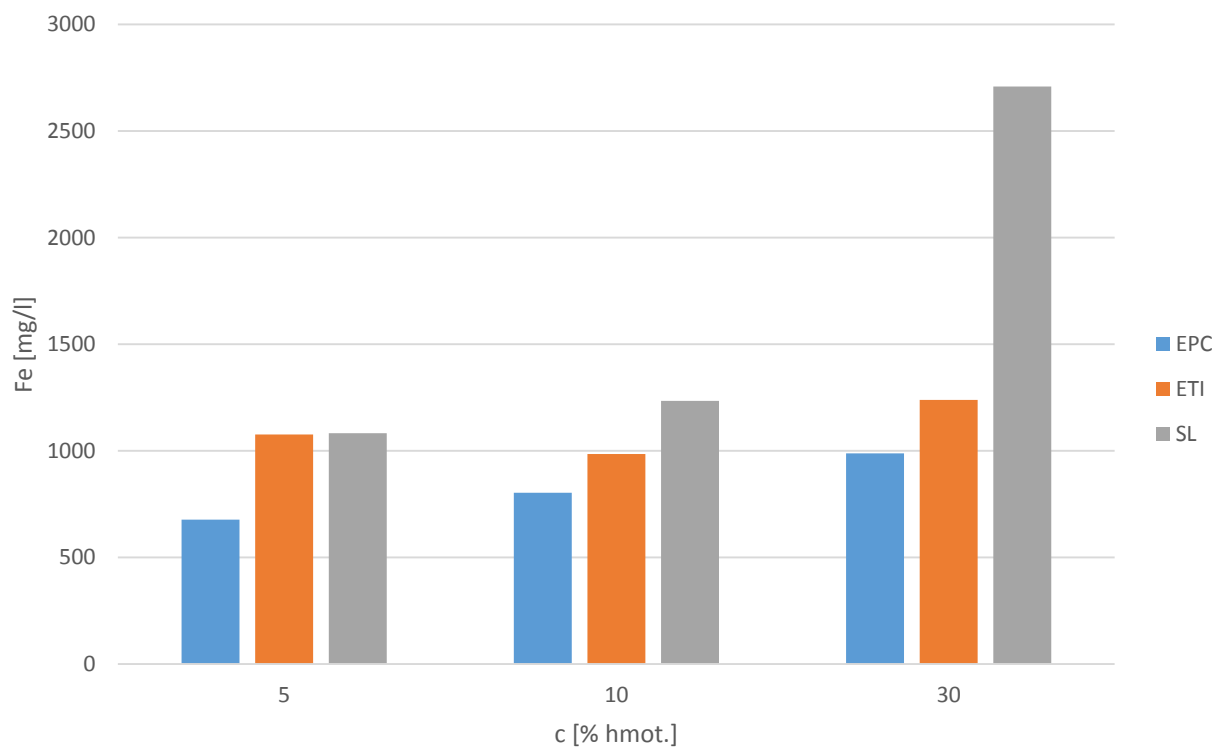
Tabulka 8: Množství vyluhovaných prvků ze strusky SL

kyselina sírová	doba míchání [min]	Fe	Al	Ti
5% H ₂ SO ₄	30	948,756	471,780	40,256
	60	990,972	503,306	43,189
	120	1082,080	503,140	43,093
10% H ₂ SO ₄	30	1166,008	420,759	39,480
	60	1285,992	454,685	41,355
	120	1233,760	517,633	46,402
30% H ₂ SO ₄	30	2449,150	437,214	42,172
	60	2779,985	494,508	45,835
	120	2709,830	681,914	62,748



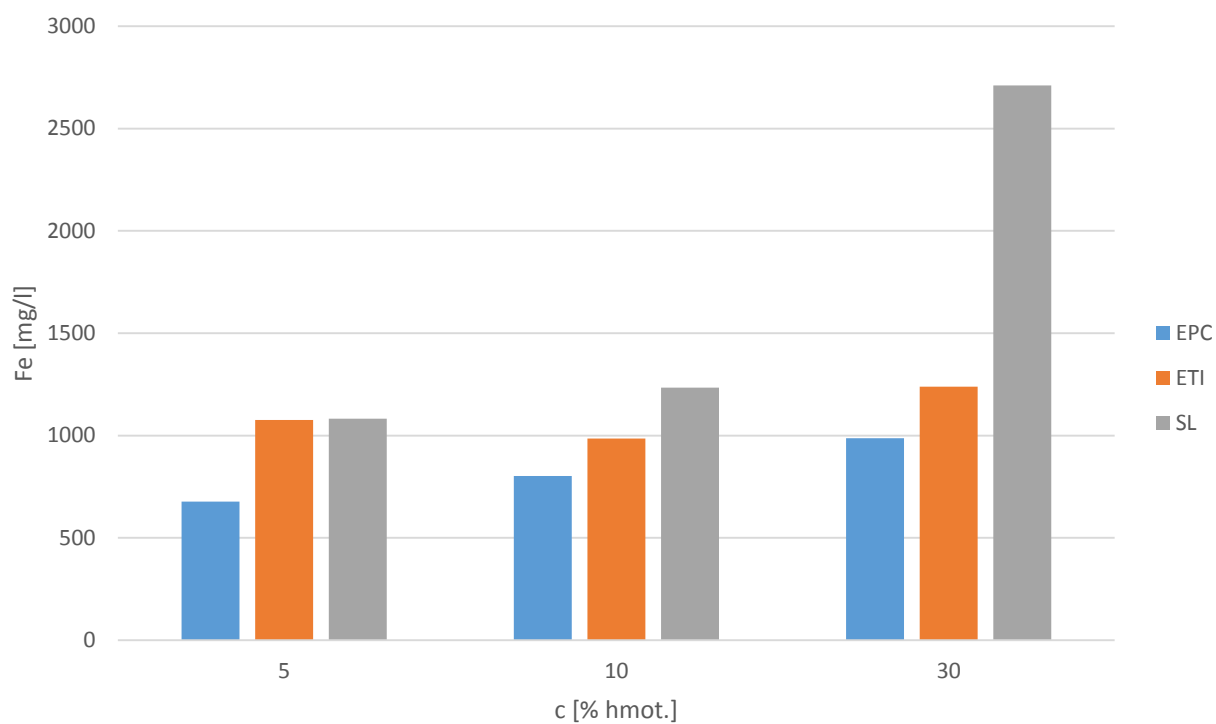
Obrázek 14

Graf závislosti množství vyluhovaného železa na koncentraci kyseliny sírové za 30min



Obrázek 15

Graf závislosti množství vyluhovaného železa na koncentraci kyseliny sírové za 60min



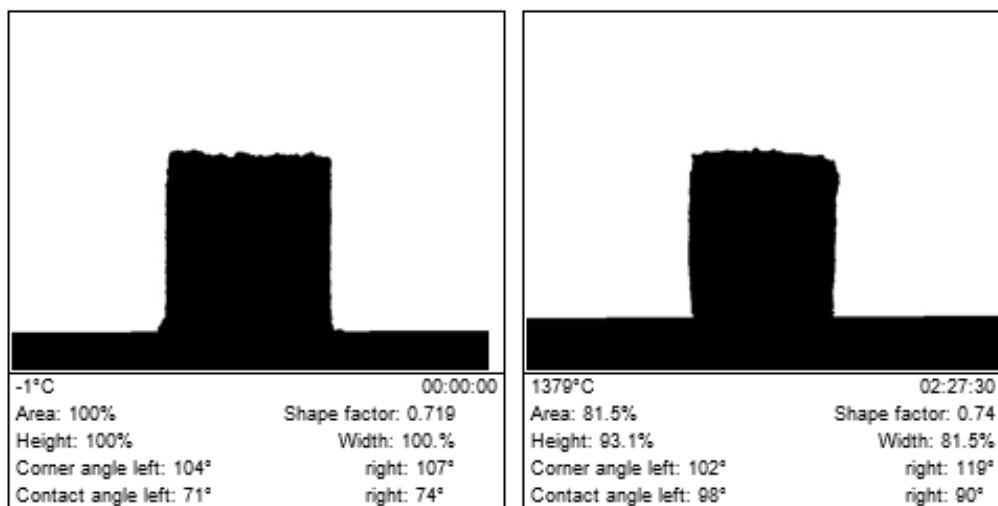
Obrázek 16

Graf závislosti množství vyluhovaného železa na koncentraci kyseliny sírové za 120min

Jak lze vidět na obrázcích 14 – 16, množství vyluhovaného železa se zvyšuje společně s koncentrací kyseliny. Avšak čas, po který je struska míchána v kyselině nemá zásadní vliv na množství vyluhovaného železa.

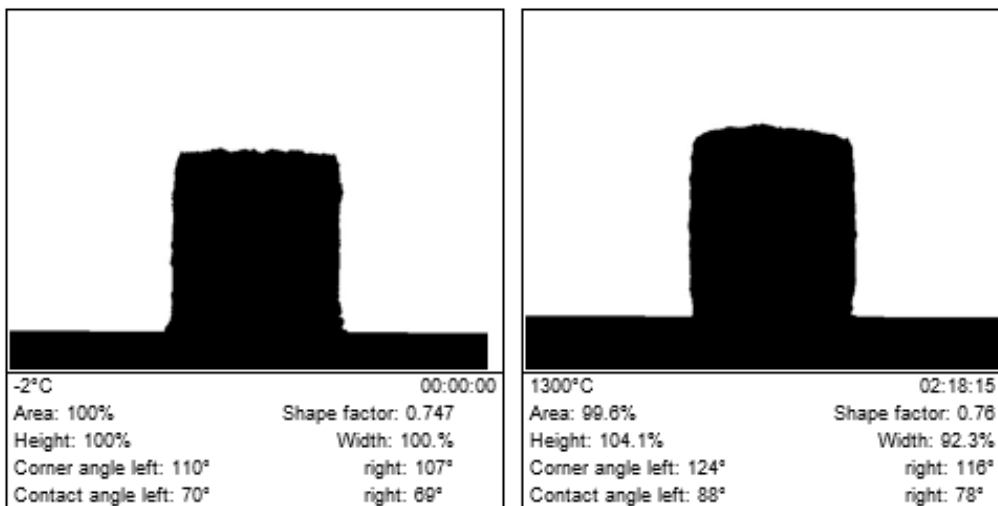
4.1.3 Stanovení teplotní odolnosti

Měření na žárovém mikroskopu mělo za cíl zjistit, zda vyluhování části železa do kyseliny sírové, mělo vliv na teplotní vlastnosti takto upravených kotelních strusek. Sledovány byly parametry teploty sintraci a deformační teploty, tyto údaje byly vyhodnoceny přímo v software žárového mikroskopu od společnosti HESSE Instruments. Ukázky výsledků pro vybrané vzorky jsou uvedeny na obrázcích 17 – 19. Výsledky u vybraných strusek jsou v tabulkách 9 a 10.



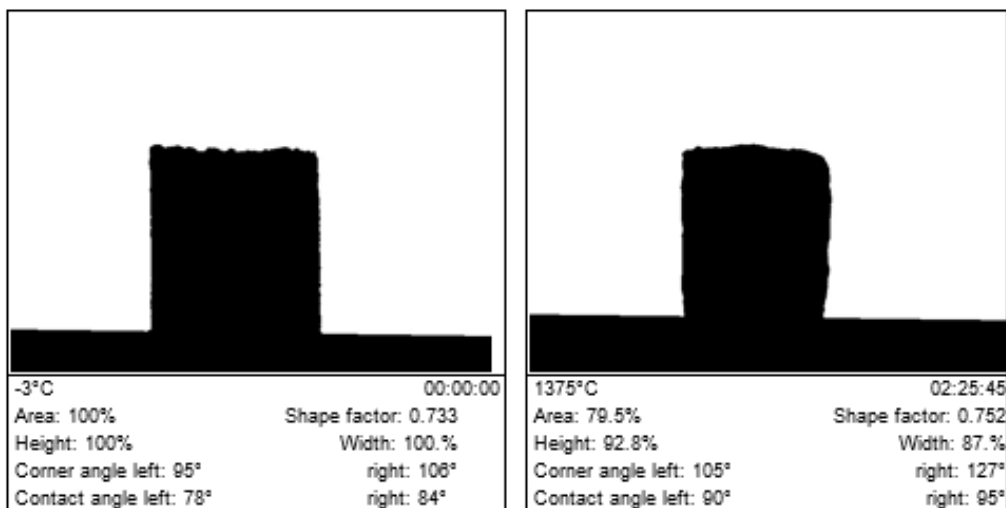
Obrázek 17

Obrazový výstup mikroskopu udávající deformační teplotu strusky EPC



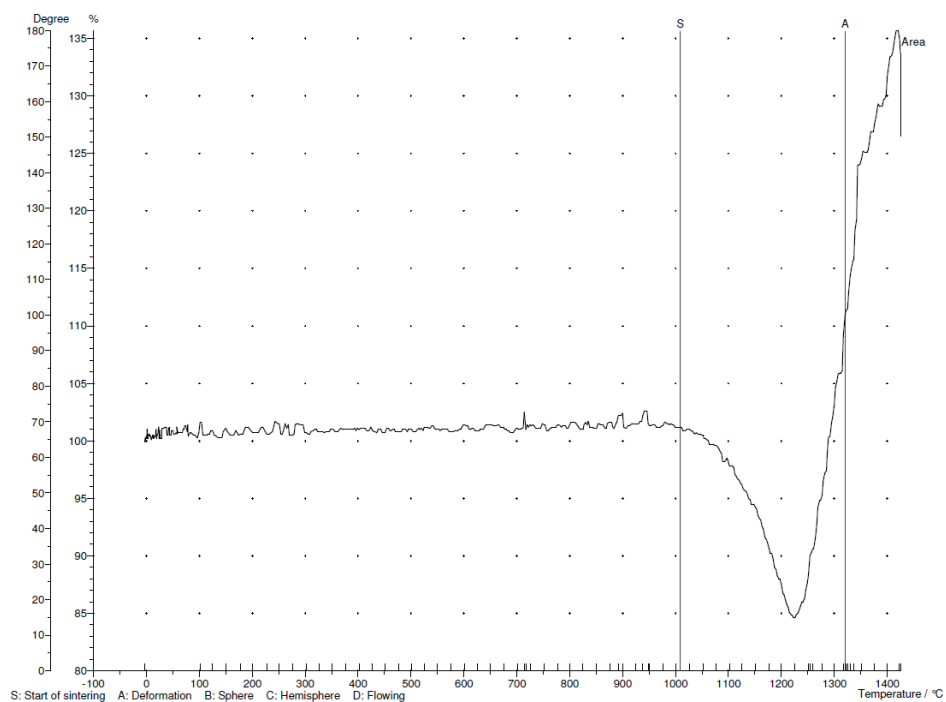
Obrázek 18

Obrazový výstup žárového mikroskopu udávající deformační teplotu strusky ETI



Obrázek 19

Obrazový výstup žárového mikroskopu udávající deformační teplotu strusky SL



Obrázek 20

Ukázka grafického zpracování průběhu žárové mikroskopie. S- teplota počátku sintraci, A- teplota počátku deformace; záznam pro vzorek ETI po 30 min. vyluhování v 5 % H₂SO₄.

Tabulka 9: *Deformační teploty strusek*

	EPC [°C]	ETI [°C]	SL [°C]
původní struska	1379	1300	1375
30min 5% kyselina	1369	1320	1401
120min 30% kyselina	1370	1321	1411

Tabulka 10: *Teploty slinutí strusek*

	EPC [°C]	ETI [°C]	SL [°C]
původní struska	1133	1067	1077
30min 5% kyselina	1031	1059	1080
120min 30% kyselina	1038	1043	1084

I přes relativně slušná množství vyluhovaného železa, deformační teploty strusek nevykazovaly znatelný nárůst. Některé teploty slinutí se dokonce posunuly v opačném směru, než byl předpoklad.

Vezmeme-li v úvahu původní strusky, jejich složení a teplotu deformace, zjistíme, že EPC má ze všech tří analyzovaných strusek nejvyšší teplotu deformace 1379 °C a současně i téměř nejvyšší podíl mullitové složky a to 58 % v krystalické fázi. Stejně tak původní SL má podíl mullitové fáze 54 % a teplotu deformace 1375 °C. Nejnižší podíl mullitové složky a současně i nejnižší teplotu tání vykazuje ETI s 43 % mullitové fáze a 1300 °C jako deformační teplotou.

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, mullitové žárovzdorné materiály, mající obsah mullitové fáze okolo 80% jsou žáru odolné až do teplot dosahujících 1650 – 1700 °C. Tato teplota však je v tomto případě velmi pravděpodobně snižována příměsí látek s obsahem železa, jejichž přítomnost v těchto systémech často posouvá tání směrem k nižším hodnotám. Lze tedy konstatovat, že čím více těchto látek materiál obsahuje, tím níže bude jeho teplotní odolnost. Každá ze tří zkoumaných strusek obsahuje v krystalické fázi cca 6% železných podílů, které se podílí na snížení teploodolných vlastností strusky.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla věnována vyšetření kotelních strusek s ohledem na jejich využití jako složek žáromateriálů. K testům byly vybrány 3 kotelní strusky – škváry. U všech vzorků bylo vyšetřeno fázové složení, dále byly studovány teplotní charakteristiky metodou žárové mikroskopie.

V úvaze při sestavování výzkumného směru této práce byla domněnka, že snížením obsahu složek obsahujících železo, bude dosaženo zvýšení teplotně odolných vlastností. Byl proto navržen a proveden experiment, kdy byly železné podíly z kotelních strusek odstraňovány prostřednictvím loužení v kyselině sírové o různých koncentracích po různě dlouhé časy.

Cílem těchto experimentů bylo jednak ověřit, zda tato metoda funguje a jaký má efekt a dále zhodnotit optimální dobu loužení a koncentraci použité kyseliny.

Experimentálně bylo zjištěno, že nejúčinnější bylo loužení ve 30 %ní kyselině sírové po dobu 120 minut, tomu také odpovídají hodnoty zjištěného množství železa v připravených výluzích.

Dalším úkolem bylo vyšetřit žároodolnost strusek a vliv odstranění železa pomocí loužení v kyselině sírové. V průběhu experimentů bylo zjištěno, že zbavování se železa loužením do kyseliny sírové ve vztahu ke zvýšení žároodolnosti nebylo dosaženo předpokládaného efektu. Teplota sintrace, potažmo deformace se posunula pouze u vzorku kotelní strusky z Ledvické elektrárny a to pouze o 30 °C. U dalších dvou vzorků jsou hodnoty všech zjištěných teplot tak podobné, že při takto vysokých teplotách a způsobu instrumentace žárového mikroskopu nemůžeme mluvit o zjištění vyšších či nižších sledovaných teplot sintrace či počáteční deformace.

Lze však vyzvednout, že touto prací bylo prokázáno, že sledované kotelní strusky jsou i bez úpravy relativně dobře využitelné pro některé skupiny žárnin. Jedná se především o materiály pro použití při nižších teplotách do cca 1100°C. Příkladem takové aplikace může být náhrada lupku v litých prvcích pro tavbu hliníku. Ceny hliníku se dlouhodobě propadají a výrobci volají po levnějších materiálech. Je možné, že tyto doposud deponované materiály naleznou na poli žárovzdorných výrobků své místo.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Václav a Jaroslav BUCHTELE. *Chemie uhlí a jeho využití*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1996. ISBN 80-707-8406-7.
- [2] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.
- [3] Využití uhlí. Institut geologického inženýrství, VŠB-TU Ostrava; Geologie, Studium, Mineralogie, Geology, Mineralogy [online]. [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti_uhli.html
- [4] BALÁŘ, Marek, Martin LISÝ, Jiří MOSKALÍN. Kotle: 2. část. TZB-info: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov [online]. 2012 [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle2-cast>
- [5] RŮŽIČKOVÁ, Zdenka. *Popílký-jejich úprava a využití*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983, 100 s.
- [6] VEJVODA, Josef, Petr BURYAN a Peter SVRČEK. Odsiřování spalin v České republice. *Acta Montanistica Slovaca* [online]. 1998, 3(3), 262-266 [cit. 2016-03-10]. ISSN 1335-1788. Dostupné z: <http://actamont.tuke.sk/pdf/1998/n3/11vejvoda.pdf>
- [7] ŘÍHA, Jan, Denisa BREJCHLOVÁ, Petr MENŠÍK, Petr KOSCELNÍK a Ondřej CHVOJKA. AntropoWebzin [online]. 2013, roč. 2013, č. 3 [cit. 2016-03-06]. ISSN 1801-8807. Dostupné z: <http://antropologie.zcu.cz/webzin/index.php/webzin/issue/view/13>
- [8] Ochrana ovzduší. [online]. [cit. 2016-03-06]. Dostupné z: Dostupné z: <http://old.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/ovzdusi/viden.htm>
- [9] FEČKO, Peter. *Popílký*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003, 187 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [10] ZHAO, Yongchun, Junying ZHANG, Junmin SUN, Xiangfei BAI a Chuguang ZHENG. Mineralogy, Chemical Composition, and Microstructure of Ferrospheres in Fly Ashes from Coal Combustion. *Energy*. 2006, vol. 20, issue 4, s. 1490-1497. DOI: 10.1021/ef060008f. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef060008f>
- [11] Možnosti využívání odpadů z energetiky [online]. 2010 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.6.7

- [12] KEJÍK, Pavel. *Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2010 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/1761>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Šoukal.
- [13] Opravil T.: Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí, Diplomová práce FCH VUT Brno, 2005
- [14] Lederová J., Suchardová M., Leber P., Svoboda M.: *Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot*, Časopis Stavebnictví 04/2008 EXPO DATA spol. s.r.o. Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-privyrob-stavebnich-hmot_N753_aktualizovano_11.4.2008.
- [15] LUTZE, Dietmar a Wolfgang vom BERG. *Handbuch Flugasche im Beton: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. 2., überarb. Aufl. Düsseldorf: Verl. Bau und Technik, 2008. ISBN 37-640-0502-5
- [16] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. Překlad Vladimír Machálek. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961.
- [17] *Magnetické separátory pro recyklaci* [online]. 2015 [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: http://www.wamag.cz/souboryeditor/Magneticke_separatory_pro_recyklaci_CZ_web.pdf
- [18] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *CHEMPOINT Vědci pro průmysl a praxi* [online]. 2011 [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [19] SORAI, Michio. *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis*. English language ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, c2004. ISBN 04-708-5152-X.
- [20] PARK, Joon Bu. *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. New York: Springer, c2008. ISBN 978-038-7095-448.
- [21] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. upravené Praha: SNTL, 1988. 520 s. ISBN 04-816-88.
- [22] HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [23] ŠAŠEK, L.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981, 317 s.
- [24] *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii* [online]. 2004, 98(3) [cit. 2016-05-12]. ISSN 1213-7103, 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_03_02.pdf

- [25] TICHÝ, Vít. Program obnovy uhelných zdrojů v ČEZ. časopis stavebnictví [online]. 2007, 4, [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <http://www.casopisstavebnictvi.cz/clanek.php?detail=182>