

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2020

Ľuboř Cesnek



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ TUHÝCH ZBYTKŮ Z
VYSOKOTEPLTNÍHO SPALOVÁNÍ UHLÍ**

EVALUATION OF PROPERTIES OF COAL COMBUSTION SOLID RESIDUES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ľuboš Cesnek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1466/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Luboš Cesnek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Hodnocení vlastností tuhých zbytků z vysokoteplotního spalování uhlí

Zadání bakalářské práce:

Výroba elektřiny a tepla z fosilních paliv má v ČR bohatou tradici, tuhé zbytky ze spalování těchto paliv jsou již několik desetiletí ukládány v deponiích. Bakalářská práce bude mít za úkol otestovat kvalitativní vlastnosti takto uložených popílků s ohledem na datum jejich vzniku. K tomu budou odebrány vzorky vrtem, a vzorek bude odebrán v každém hloubkovém metru. Bude sledováno chemické a fázové složení, množství „nedopalu“ a měrná hmotnost. Ve druhé části práce budou popílků použity v cementové směsi a budou hodnoceny vlastnosti těchto směsí začerstva i po ztuhnutí a ztvrdnutí. Výsledkem práce bude zjištění, zda jsou deponované popílků vhodné pro použití ve stavebnictví.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

Luboš Cesnek
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá sledovaním stavu skladovaného vysokoteplotného popolčeka a jeho vlastností v čase. Vysokoteplotný popolček pochádza zo skládky, na ktorej bol zhromažďovaný v priebehu niekoľkých rokov. Vzorky popolčeku na analýzu boli odoberané z vrtu hlbokého 38 metrov.

Nasledovne boli urobené podrobné analýzy popolčeku v jednotlivých hĺbkových metrov. Ďalej boli testované mechanické vlastnosti, objemová stálosť a hmotnostné zmeny pripravených skúšobných trámikov.

Cieľom experimentu bolo vyhodnotiť vhodnosť použitia popolčeka zo skládky ako pucolánovej prímеси v cementových pastách.

ABSTRACT

The bachelor's thesis focuses on condition monitoring of a stored high-temperature fly ash and its properties over time. The high-temperature fly ash comes from a dumping where it has been aggregated over several years. Samples of fly ash used for our analysis were taken from a bore-hole with a depth of 38 meters.

Subsequently, detailed analyses of the fly ash from individual depth levels were performed. Furthermore, mechanical properties, volume stability and changes in weight of the prepared test beams were tested.

The aim of the experiment was to evaluate suitability of using fly ash from a dumping site as a pozzolanic admixture in cement pastes.

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

Vysokoteplotný popolček, úložisko popolčeku, kvalita v čase

KEY WORDS

High-temperature fly ash, fly ash stock, quality over time

CESNEK, Ľuboš. *Hodnocení vlastností tuhých zbytků z vysokoteplotního spalování uhlí*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124227>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PREHLÁSENIE

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

.....

Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rád by som sa poďakoval vedúcemu bakalárskej práce doc. Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za jeho čas a vedenie pri spracovávaní práce. Poďakovanie tiež patrí Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D a Ing. Pavlovi Šilerovi, Ph.D. za pomoc pri meraní.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Uhlie	8
2.1.1	Čierne uhlie	8
2.1.2	Hnedé uhlie	8
2.2	Spaľovanie uhlia	10
2.2.1	Roštové kotle	10
2.2.1.1	<i>Pevné rovinné rošty s nehybnou vrstvou paliva</i>	11
2.2.1.2	<i>Rošty s občasným premiestňovaním paliva</i>	11
2.2.1.3	<i>Rošty s trvalým premiestňovaním paliva</i>	11
2.2.2	Kotle práškové	11
2.2.2.1	<i>Granulačné ohnisko</i>	12
2.2.2.2	<i>Výtavné ohnisko</i>	12
2.2.3	Kotle fluidné	12
2.2.3.1	<i>Atmosférické fluidné kotle so stacionárnou fluidnou vrstvou (AFB)</i>	13
2.2.3.2	<i>Atmosférické fluidné kotle s cirkulujúcou fluidnou vrstvou (ACFB)</i>	13
2.3	Technológia odsírenia v tepelných elektrárnach	14
2.3.1	Suché metódy	14
2.3.2	Polosuché metódy	15
2.3.3	Mokrú metódy	16
2.4	Tuhé zostatky po spaľovaní uhlia	16
2.4.1	Tuhé zostatky z vysokoteplotného spaľovania uhlia	17
2.4.2	Tuhé zostatky z fluidného spaľovania uhlia	18
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	20
3.1	Analýza vzoriek z úložiska	20
3.1.1	Stanovenie vlhkosti	20
3.1.2	Stanovenie sypanej a otriasanej hmotnosti	20
3.1.3	Stanovenie objemovej hmotnosti	20
3.1.4	Strata žíhaním	21
3.1.5	Stanovenie pH a obsahu rozpustných látok	21
3.1.6	Fluorescencia	21
3.1.7	Röntgenová difrakčná analýza	22
3.2	Mechanické vlastnosti	22
3.2.1	Použité suroviny	22
3.2.2	Príprava skúšobných trámikov	23
3.2.3	Stanovenie mechanických vlastností	23

3.3	Objemová stálosť a úbytok hmotnosti	23
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	26
4.1	Výsledky analýzy vzoriek z úložiska	26
4.1.1	Stanovenie vlhkosti	26
4.1.2	Stanovenie sypanej a otriasanej hmotnosti	26
4.1.3	Stanovenie objemovej hmotnosti	27
4.1.4	Strata žíhaním	27
4.1.5	Stanovenie pH a obsahu rozpustených látok	28
4.1.6	Fluorescencia	28
4.1.7	Röntgenová difrakčná analýza	29
4.2	Mechanické vlastnosti	29
4.3	Objemová stálosť a úbytok hmotnosti	33
5	ZÁVER	37
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	38
7	PRÍLOHY	40

1 ÚVOD

V dnešnej dobe má na Slovensku a v Čechách stále nezastupiteľnú časť energia produkovaná v tepelných elektrárnach, ktoré spaľujú čierne a hnedé uhlie vo veľkých objemoch, a to aj napriek snahe o využívanie energie z obnoviteľných zdrojov. Pri súčasnej enormnej spotrebe energie vzniká veľké množstvo odpadných surovín, ktoré sú ukladané na čoraz sa zväčšujúcich skládkach. Hlavným odpadným produktom pri spaľovaní uhlia je popolček, ktorý je produkovaný veľkoobjemovo. Využitím vysokoteplotného popolčeka v cementových pastách, maltách a betóne sa predchádza skládkovaniu tohto materiálu a zároveň sa znižuje spotreba cementu.

Technológia výroby cementu, ktorá zahŕňa mletie vstupnej suroviny, výpal portlandského slinku a jeho následné mletie spotrebúva obrovské množstvo energie. Vstupná surovina prechádza procesom dekarbonizácie, ktorý je spojený s produkciou oxidu uhličitého. V súčasnosti je tu snaha o znižovanie produkcie CO₂ ako skleníkového plynu, ktorému sa pripisuje hlavná príčina globálneho otepľovania.

Vhodnosť použitia vysokoteplotného popolčeka ako prísada do cementu spočíva vo využití jeho hydraulických a pucolánových vlastností. Technológia cementárskeho priemyslu umožňuje spracovávanie druhotných surovín a odpadov. Spojením cementu a vysokoteplotného popolčeka vzniká zmesový cement, ktorý disponuje rovnakými vlastnosťami, avšak za menšej spotrebe energie. Využitie vysokoteplotného popolčeka tiež podporuje znižovanie emisií CO₂, ktorý vzniká pri výrobe cementu. Využitie vysokoteplotného popolčeka zároveň prispieva k riešeniu problematiky skládkovania a ekologického dopadu na životné prostredie.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

Teoretická časť sa zaoberá charakteristikou uhlia a vzájomným porovnaním čierneho a hnedého uhlia. Uhlie je spaľované v rôznych typoch kotloch, ktoré sú charakterizované v nasledujúcej kapitole. K spaľovaniu uhlia patrí neodmysliteľne proces odsírenia, ktorého techniky sú rozoberané v tejto časti práce. Posledná kapitola sa zaoberá zostatkami po spaľovaní uhlia, ktoré sú predmetom tejto práce.

2.1 Uhlie

Fosílna palivá, kaustobiolity patria k najviac získavanou surovinou, využívanou pre početné priemyselné odvetvia. Obsahujú obrovské množstvo naakumulovanej energie, ktorá sa v nich ukladala v dávnych geologických obdobiach vo forme slnečného žiarenia. Kaustobiolity tvoria horľavé produkty biochemických reakcií, ktoré vznikli rozkladom odumretých častí rastlín a tiel živočíchov. Vo všeobecnosti sa jedná o rôznorodé látky, predovšetkým sedimenty, ale aj plyny a kvapaliny. [1]

Rastlinné časti tvoria uhoľnú radu, ktorú podľa stupňa zmien v prebiehajúcich procesoch rozlišujeme na rašelinu, uhlie, lignit a antracit. Postupnou premenou sa rastlinný materiál menil v štruktúre a v zložení. Znižuje sa obsah vody a objem, zvyšuje sa hustota a dochádza k rozpadu primárnych štruktúr. Tieto premeny smerujú k vyššej polymerizácii organickej fázy, čo má za následok lepšie zuhoľnatie.

Zo živočíšnych organizmov vznikli úložiská v sedimentoch, ktoré môžu vyplňať póry a trhliny. Z pevných látok to sú minerálne vosky, jantár a asfalt, z kvapalných ropa zvyčajne sprevádzaná zemným plynom. [2]

Uhlie sa podľa stupňa zuhoľnatia delí do troch skupín na hnedé uhlie, čierne uhlie a antracit. Karbonizácia uhlia rastie s rastúcim obsahom uhlíka a jeho obsah sa najvhodnejšie vyjadruje vo vzťahu k organickej hmote uhlia v suchom a bezpopolovom stave. Kvalita uhlia závisí na obsahu horľavej zložky, minerálnej zložky a stupňa dehydratácie.[3]

2.1.1 Čierne uhlie

Čierne uhlie, označované tiež ako kamenné uhlie, je horľavá hornina, ktorá vznikla v prvohorách, a je teda geologicky staršia ako hnedé uhlie, ktoré pochádza z treťohôr. Delíme ho na viac preuhoľnené typy (metatypy) a menej preuhoľnené typy (ortotypy). Čierne uhlie je možno jednoducho odlíšiť od hnedého na základe vrypu, ktorý je pri čiernom uhlí čierny. Indikátorom stupňa preuhoľnenia podľa petrologického výskumu je odraznosť vitritu, R_v , ktorý sa udáva v percentách. Ďalšou uznávanou hranicou medzi čiernym a hnedým uhlím je hodnota spalného tepla v bezvodom a bezpopolovom stave, ktorá je viac ako $24 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. [4]

Čierne uhlie sa v Česku ťaží v kladensko-rakovickej panve, plzenskej panve, vo vnútro sudetskej panve, v rosicko-oslavanskej oblasti, a najviac v ostravsko-karvinskom revíri, ktorý predstavuje 88 % ťažby. [4]

2.1.2 Hnedé uhlie

Podľa petrologického hľadiska je možné hnedé uhlie deliť na najviac preuhoľnenú fázu, metafázne, ďalej ortofázne a hemifázne, tj. najmenej preuhoľnené. Farba horniny hnedého uhlia

je hnedá až čiernohnedá. Hnedé uhlie vo forme lignitu (hemifáza) sa ťaží v Čechách na južnej Morave. Ďalej sa významné ložiská hnedého uhlia nachádzajú v severočeskej, sokolovskej a chebskej panve. Na Slovensku sa hnedé uhlie ťaží v oblasti miest Handlovej, Novák a Modrého Kameňa. [4]

Uhlie možno charakterizovať pomerom medzi vodou, prchavými látkami a fixovaným uhlíkom, ktorý udáva výhrevnosť alebo spalné teplo. Súčasťou paliva sú tiež minerálne látky, označované ako popol, ktoré zostanú ako tuhý zvyšok po spálení.

Voda obsiahnutá v palive znižuje výhrevnosť a je zdrojom problémov pri doprave paliva, a zároveň zhoršuje zápalnosť paliva. Pri zahrievaní paliva odchádza v podobe vodnej pary, čo zväčšuje objem spalín. Prchavé látky sú plyny, ktoré sa uvoľňujú z paliva vplyvom zahrievania na vyššie teploty. Prchavé látky spolu s obsahom uhlíka určujú stupeň preuhoľnenia. So zvyšujúcim stupňom preuhoľnenia obsah uhlíka rastie a obsah prchavých zložiek klesá. [6]

Výhrevnosť uhlia je množstvo tepla, ktoré sa uvoľní spálením 1 kg horľaviny v podmienkach odpovedajúcim normálnemu spaľovaniu v peci. Udáva sa v megajouloch na 1 kg horľaviny. Najvýhrevnejší je antracit, ktorý dosahuje výhrevnosť do $39 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Charakteristika úplného zloženia uhlia je časovo náročná, preto sa používajú skrátené postupy, ktoré dokážu dostatočne charakterizovať uhlie podľa jeho stupňa preuhoľnenia. Chemické zloženie uhlia tiež závisí na lokalite výskytu. Hodnoty podľa ktorých je možno určovať charakteristiku uhlia sú uvedené v tabuľke 1. [5]

Tabuľka 1: Charakteristika zloženia rôzneho typu uhlia [5]

Palivo	Voda (%)	Prchavé látky (%)	Obsah uhlíku (%)	Výhrevnosť ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Odraznosť vitrinilu R_v (%)
Rašelina	> 75	10	15	21,0	< 0,20
Lignit	45	25	30	16,5	> 0,20
Hnedé uhlie	25	35	40	21,4	0,40 – 0,60
Čierne uhlie	5 – 15	20 – 30	55 – 75	29,2	0,60 – 2,65
Antracit	5	5	90	34,7	> 2,65

Sedimentačné horniny hnedého a čierneho uhlia v ich charakteristickej farbe sú uvedené na obrázku 1 a obrázku 2.



Obrázok 1: Hnedé uhlie [7]



Obrázok 2: Čierne uhlie [8]

2.2 Spaľovanie uhlia

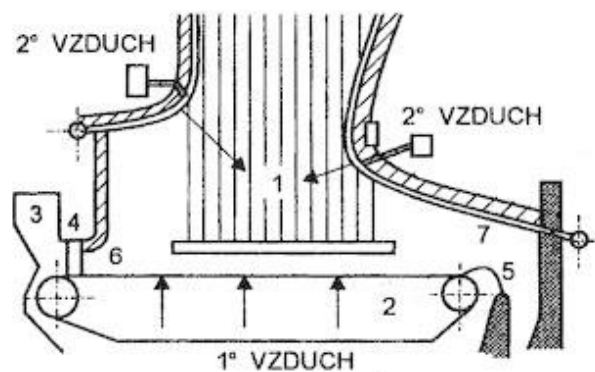
Spaľovanie uhlia je najstarší, najjednoduchší a tiež najčastejší spôsob jeho využitia. Spaľovací proces je exotermická reakcia uhlíku z uhlia s kyslíkom zo vzduchu. Okrem tepla sú produktami dokonalého spaľovania uhlia oxid uhličitý a vodná para. Odpad zo spaľovania tvoria oxidy síry, dusíku a popolček, ktorý vzniká z nečistôt v uhlí.

Na procesy spaľovania má veľký vplyv kvalita suroviny a následné procesy upravovania, ktoré ju zlepšujú. Jedná sa o udržiavanie optimálnej zrnitosti a zloženia alebo znižovanie obsahu minerálnych látok, najmä disulfidov železa. Samotné spaľovanie je niekoľkostupňový proces. Začína ohrevom častíc, pokračuje uvoľňovaním a spaľovaním prchavej horľaviny, tvorby častíc polokoksu, ktorý je nakoniec spaľovaný. [9]

2.2.1 Roštové kotle

Slúžia na spaľovanie kusových palív v pevnej forme, ako napríklad biomasy, uhlia alebo komunálnych a priemyselných odpadov. V súčasnosti sa nové kotle na uhlie takmer nestavajú, je ich však veľký počet v činnosti. Nové kotle sa využívajú najčastejšie na spaľovanie biomasy. [10]

Základné časti roštového kotla sú uvedené na obrázku 3. Ohnisko (1) je ohraničované roštom (2), prednou a zadnou klenbou (6,7) a stenami ohniska. Palivo je na rošt privádzané zo zásobníku (3) a nasledovne cez hradidlo výšky (4). Pevný zbytok po spaľovaní označovaný ako škvara, odchádza cez škvarový prepád (5) do výsypky. Kotle sa vyznačujú produkciou veľkého množstva škvary, predstavuje 60 – 70 % všetkých tuhých zostatkov. [10]



Obrázok 3: Základné časti roštového kotla [11]

Palivo pri spaľovaní na rošte prechádza charakteristickými fázami, ktoré sú členené na sušenie, odplynenie a horenie. Pri sušení sa palivo ohrieva na približne 120 °C a je z neho odparovaná povrchová a hygroskopická voda. Pri odplynení sa uvoľňuje prchavá horľavina, tento proces prebieha intenzívne pri ohriatí nad 250 °C. Nasleduje horenie prchavej horľaviny zapálenie vrstvy tuhej horľaviny. Proces horenia je zakončený dohorievaním tuhej fázy a chladnutím tuhých zbytkov. [10]

Maximálne teploty ohniska roštových kotlov sú 1350 – 1450 podľa druhu uhlia a pri spaľovaní biomasy teploty dosahujú od 1000 do 1300 °C. Spaľovanie prebieha na pevnej vrstve roštu, kde sa spaľuje tuhý uhlík, a v priestore nad vrstvou paliva, kde sa spaľuje prchavá horľavina.

Z tohto dôvodu sú k dispozícii kotle dvoch konštrukčných koncepcií, v závislosti od použitého paliva a obsahu prchavej horľaviny v palive. [10]

Podľa spôsobu premiestňovania paliva na roštovom ohnisku rozoznávame rošty s nehybnou vrstvou alebo s pohyblivou vrstvou paliva.

2.2.1.1 Pevné rovinné rošty s nehybnou vrstvou paliva

Jedná sa o najstarší typ roštov. V súčasnosti sa tento rošt zachoval u kotlov na lokálne vytápanie. Rošty sú zložené z bezprepadových roštníc so spodným prívodom vzduchu. Palivo sa prikladá na žeravú vrstvu a je zapálené spodným zápalom. Sušenie, vyparovanie vody, odplynenie a horenie prebiehajú takmer súčasne. Nad rošt je privádzaný aj sekundárny vzduch na dopálenie prchavej horľaviny. Rošty majú veľkú stratu mechanickým nedopálením v škvare, úlete a prepade. [10]

2.2.1.2 Rošty s občasným premiestňovaním paliva

Tvoria ich roštnice, ktorými je možné pohybovať rôznymi mechanizmami. Patria sem rošty s výkyvnými roštnicami, šikmé rošty s priamym posunom paliva, vratisuvné rošty a rošty s valcovými roštnicami. Pohybom roštníc dochádza k rozrušovaniu, premiešavaniu, posunu zapečenej vrstvy paliva a odvodu popola z ohniska. [10]

2.2.1.3 Rošty s trvalým premiestňovaním paliva

Jedná sa o reťazové a pásové rošty, ktoré sú tvorené nekonečným pásom. Horná plocha pásu, kde je umiestnené palivo tvorí rošt. Rošt je tvorený Gallovou reťazou alebo priečnymi tyčami, ktoré sú ťahané postrannými reťazami. Rošt je tepelne namáhaný iba v hornej časti, vďaka čomu je možné použiť výhrevnejšie palivo. [10]

2.2.2 Kotle práškové

Práškové kotle spaľujú uholný prach, rozomletý na veľkosť zŕn pod 1 mm, v horákoch. Rozomletím kusového uhlia na prach dochádza k zväčšeniu merného povrchu paliva 100násobne. Dochádza tým k intenzívnejšiemu spaľovaniu. [10]

Uhlie sa melie na prach v mlynoch, kde zároveň dochádza k vysušeniu paliva. Rozomletý prach sa zo zásobníku privádza do ohniska pneumatically nosným médiom, ktoré sa nazýva primárna zmes. Zmes sa mieša so vzduchom a vstupuje do kotla práškovými horákmi, ktoré sú rozmiestnené z rôznych usporiadaní. V priestore ohniska sa zmes mieša s terciárnym vzduchom. Doba spaľovania u práškových kotlov je 0,5 – 3 s. Nevýhodou práškových kotlov je vysoké znečistenie spalín popolčekom, ktoré kladie vyššie požiadavky na odprašovacie zariadenie. [10]

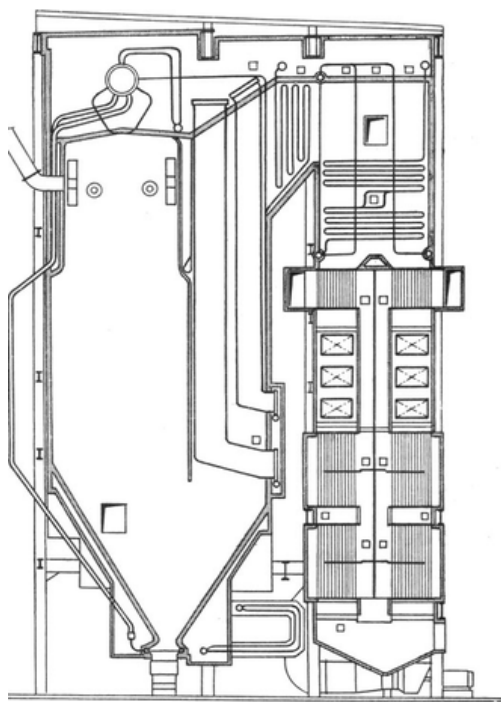
Rozoznávame granulačné ohnisko so suchým odvodom tuhých zvyškov v podobe škvary a výtavné ohnisko s tekutým odvodom tuhých zvyškov v podobe tekutej strusky. V tuzemských práškových kotloch sa výhradne používajú granulačné ohniská, ktorá sú vhodnejšia na spaľovanie hnedého uhlia. [10]

2.2.2.1 Granulačné ohnisko

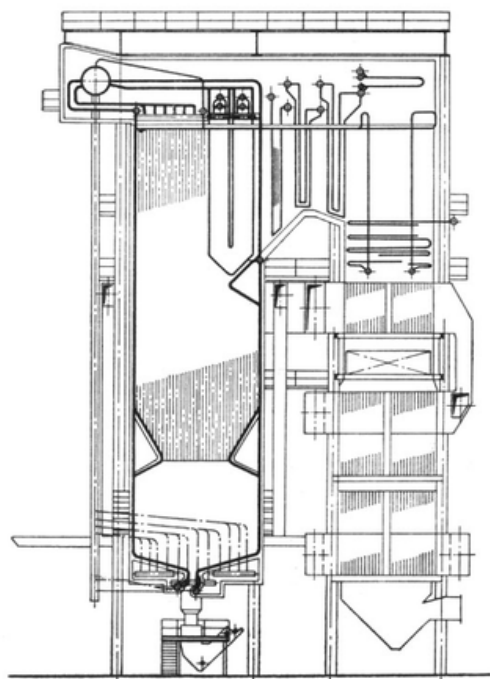
Granulačné ohnisko je vhodné pre spaľovanie menejhodnotných palív. Spaľovanie prebieha pri teplotách 1100 – 1500 °C, aby nedošlo k prekročeniu teploty tečenia popola. Častice popola sú počas spaľovania natavené, zhlukujú sa a tvoria škvaru. Škvara padá do spodnej časti ohniska do výsypky, z ktorej je kontinuálne odvádzaná. V škvare sa zachytáva 8 – 20 % z celkového množstva popola obsiahnutom v palive. Zostatok popola odchádza so spalinami, ktoré prechádzajú teplovýmennými plochami a je zachytávaný v odprašovacích zariadeniach. Na obrázku 4 je vyobrazená schéma granulačného kotla. [10]

2.2.2.2 Výtavné ohnisko

Vo výtavnom ohnisku je teplota tečenia popola prekračovaná zámerne, čo spôsobuje že struska sa z kotla odvádzava v tekutom stave. Kotle sú dvojpriestorové, tvoria ich výtavný a vychladzovací priestor. Výtavný priestor slúži k spáleniu paliva a odvodu tekutej strusky, vychladzovací priestor zaisťuje vychladenie spalín pod teplotu mäknutia popola, aby nedochádzalo k jeho usadzovaniu na teplovýmenné steny. Dno výtavného kotla je s malým sklonom a je opatrené výtokovým otvorom. Pre lepšie odtekanie popola sa do paliva pridáva tavidlo. Na obrázku 5 je vyobrazená schéma výtavného kotla. [10]



Obrázok 4: Kotel s granulačným ohniskom [12]



Obrázok 5: Kotel s výtavným ohniskom [13]

2.2.3 Kotle fluidné

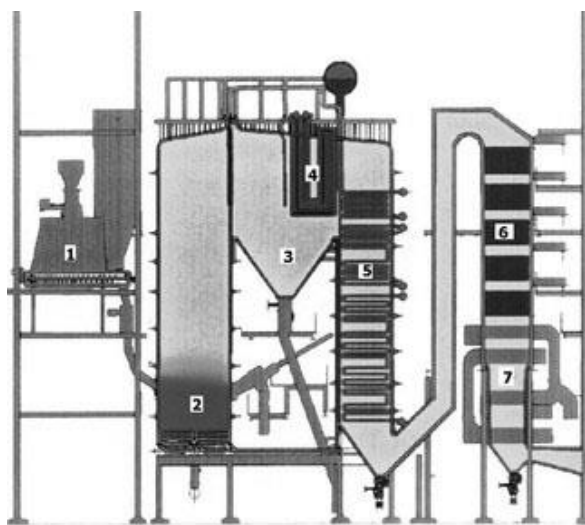
Kotle pracujú na princípe spaľovania paliva vo fluidnej vrstve. Fluidizácia je dej, pri ktorom je súbor pevných látok nadnášaný prúdom tekutiny. Fluidná vrstva tvorí disperzný systém, ktorý sa vytvára prietokom plynu vrstvou častíc nasýpaných pod pórovité dno, fluidný rošt. Náplň fluidnej vrstvy tvorí palivo, odsírovacie aditívum a aditívum pre stabilitu fluidnej vrstvy.

Ako odsírovacie aditívum sa väčšinou využíva vápenec a ako stabilizátor fluidnej vrstvy sa používa inertný materiál piesok. [10]

Medzi výhody fluidného spaľovania patrí možnosť dávkovania vápenca do kotla, vďaka čomu dochádza k čiastočnému odsíreniu spalín. Účinnosť odsírenia sa pohybuje v rozmedzí 40 až 95 %. Fluidné kotle teda nevyžadujú vybudovanie odsírovacieho zariadenia za kotlom. Vo fluidných kotloch je možné spaľovať aj menejhodnotné palivá s veľmi nízkou výhrevnosťou, ktoré sú v iných typoch kotlov nespáliteľné. Kotle majú menšiu komínovú stratu, čo je dosiahnuté odsírenými spalinami, ktoré majú v dôsledku nižšieho rosného bodu nižšiu teplotu. Nevýhodou fluidného spaľovania je zvýšená citlivosť na granulometriu paliva. [10]

2.2.3.1 Atmosférické fluidné kotle so stacionárnou fluidnou vrstvou (AFB)

Charakteristickým rysom tohto kotla je stacionárna (bublinkujúca) fluidná vrstva, ktorá vytvára zreteľnú hladinu. Schéma kotla je znázornená na obrázku 6. Palivo zhromaždené v zásobníku paliva (1) je privádzané do spaľovacej komory (2), kam je zároveň privádzaný aj spaľovací vzduch. Primárny vzduch je vedený skrze fluidný rošt a vytvára z paliva a aditíva fluidnú vrstvu. Spaliny, ktoré sú znečistené popolčekom odchádzajú dohorievacou komorou, kde je privádzaný sekundárny vzduch. Nasleduje medzit'ah (3), kde je odlúčená veľká časť tuhého úletu. Spaliny ďalej prechádzajú výhrevnými plochami parnej časti kotla, ktorú tvoria predohrievač (5) a ekonomizér (6), a ohrievačom vzduchu (7). Popolček je odvádzaný na úložisko. [10]

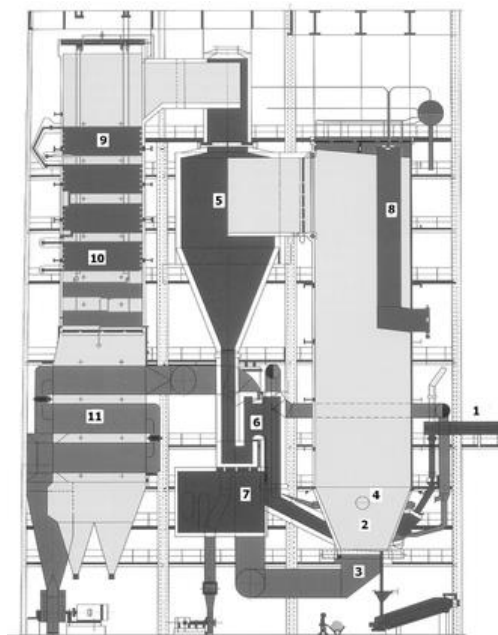


Obrázok 6: Kotel so stacionárnou fluidnou vrstvou [14]

2.2.3.2 Atmosférické fluidné kotle s cirkulujúcou fluidnou vrstvou (ACFB)

Princípom fungovania kotla je cirkulácia častíc fluidnej vrstvy medzi spaľovacou komorou a cyklónom, z ktorého sú vracané späť do fluidného ohniska. Spaliny prestupujú z ohniska cez cyklóny. Výhodou je dlhší pobyt častíc v spaľovacom priestore, ktorý dosahuje lepšie odsírenie a vyhorenie uhlíku. Kotle dosahujú vyššie výkony ako kotle so stacionárnou vrstvou. Častica spravidla cirkuluje 10 – 15krát až nastane jej úplné vyhorenie. [10]

Základná schéma kotla ACFB je uvedená na obrázku 7. Drvené palivo je spolu s mletým vápencom (1) dodávané do fluidnej vrstvy (2). Roštom je privádzaný primárny vzduch (3) v podstechiometrickom množstve, približne 70 % z celkového privádzaného vzduchu do kotla. Nad rošt sa privádza sekundárny vzduch (4). Spaľovacia komora je vyložená membránovými stenami. Rýchlosť spalín a popola vo výhrevných častiach kotla dosahuje $4 - 8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Spaliny zo spaľovacej komory odchádzajú do cyklónu (5), kde sa odlúči 90 % prachových častíc. Častice sa vracajú cez sifón (6) späť do fluidnej vrstvy (2). [10]



Obrázok 7: Kotel s cirkulujúcou fluidnou vrstvou [14]

2.3 Technológia odsírenia v tepelných elektrárnach

V súčasnosti sa na spaľovanie v tepelných elektrárnach využíva málo hodnotné uhlie s veľkým obsahom síry. Dôvodom je nedostatok kvalitného paliva, jeho vysoká cena a tiež použitie na vhodnejšie účely. V súčasnosti sa kladie vysoký dôraz na znižovanie emisií SO_2 . Odsírovacie procesy sa rozdeľujú podľa fázy, pri ktorej sa SO_2 zachytáva. Možno ich deliť na suché, polosuché a mokré metódy. [15]

2.3.1 Suché metódy

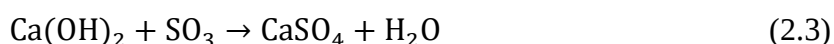
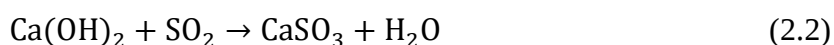
Suchými odsírovacími metódami sa rozumie dávkovanie suchého odsírovacieho absorbentu do spaľovacieho zariadenia alebo do spalín. Látky, ktoré sú chemicky schopné viazať vznikajúci SO_x sa najmä z ekonomického hľadiska obmedzujú na vápenec, vápno, hydroxid alebo oxid vápenatý. [15]

Najjednoduchšia metóda je realizovaná priamym dávkovaním vápna do systému prípravy paliva, čím sa dosiahne zvýšenie viazanosti SO_2 na látky obsahujúce vápnik. Ako absorbent sa používa CaCO_3 v množstve, ktoré dvakrát prevyšuje obsah síry v palive. Pri horení CaCO_3 disociuje na CO_2 a CaO . Oxid vápenatý sa ďalej viaže na SO_2 za vzniku CaSO_4 a CaSO_3 vo forme tuhého odpadu, ktorý sa ďalej s popolčekom zachytáva v prachových odlučovačoch. Táto metóda sa v dôsledku vznikajúcich nánosov na ohrevných plochách nevyužíva. [15]

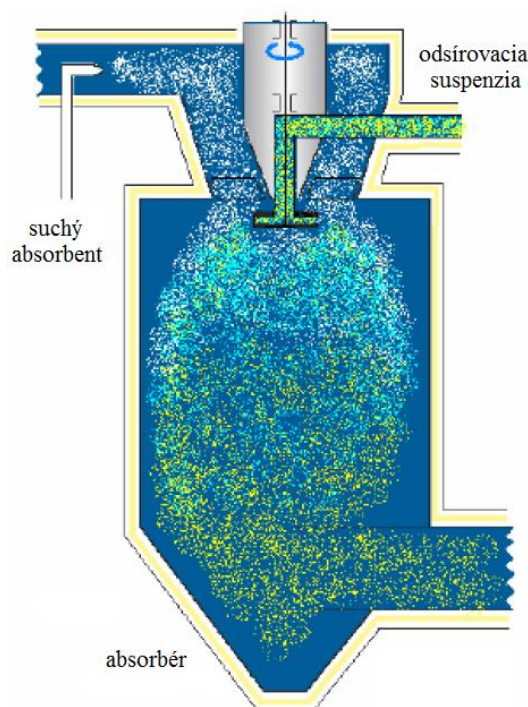
Účinnejšia metóda je pri spaľovaní vo fluidnej vrstve, kde sa do spaľovacieho priestoru pneumaticky pridáva absorbent, ktorý viaže síru z paliva. Reakcie prebiehajú rovnako ako pri priamom dávkovaní uhlia do systému paliva. Reakcia prebieha pri teplotách 800 – 1100 °C, v závislosti od použitého absorbentu. Pri vyšších teplotách je reakcia medzi zrnkom CaO a SO₂ blokovaná. Účinnosť odsírenia je v rozmedzí 90 – 98 %. Odpad po spaľovaní nepotrebuje ďalšiu úpravu a je teda možné ho skládkovať. [15]

2.3.2 Polosuché metódy

Uplatnenie polosuchej metódy vychádza z poznatku že vlhká častica vápna intenzívnejšie absorbuje SO₂. Podstatou metódy je rozprašovanie vodnej suspenzie absorbentu na kvapôčky do prúdu spalín. Absorbent je hydroxid vápenatý, ktorý sa pripravuje podľa rovnice (2.1) priamo v technológii odsírovacej jednotky. Rozprašované kvapôčky majú veľkosť 20 – 400 µm. Kvapôčky sa premiešajú so spalínami a dôjde odparenie vlhkosti. Medzi kvapkami, ktoré sú vysušené na jemný prach, a kyslými zložkami spalín prebehnú reakcie podľa rovníc (2.2) a (2.3). Na výstupe z absorbéru musí byť vlhkosť práškoveho produktu tak nízka, aby nespôsobovala zalepovanie technologických zariadení, z čoho vyplýva že teplota sa musí pohybovať okolo 80 °C. Častice a popolček sú odlučované z prúdu spalín látkovým filtrom alebo elektrostatickým odlučovačom. Popolček je možné odlúčiť pred alebo po odsírení. Oxidácia na CaSO₄ prebieha podľa rovnice (2.4). [16]



Ďalšou polosuchou metódou je súbežné odsírovanie. Do dymovodu pred odsírovacím absorbérom, ktorého schéma je na obrázku 8, je dávkovaný suchý absorbent, ktorý je vo forme jemného práškoveho hydroxidu vápenatého rozprašovaný do spalín. Odsírovací proces začína ako suchý proces v dymovode pred vstupom do absorbéru a pokračuje v absorbéry, kde sú spaliny zmiešané so suspenziou ako v predchádzajúcom prípade. Nasledovne prebieha sušenie produktu odsírenia a znižovanie zostatkovej vlhkosti. [17]



Obrázok 8: Schéma súbežného odsírenia spalín [17]

2.3.3 Mokré metódy

Spaliny odchádzajúce z kotla sú v elektrostatickom odlučovači zbavené takmer všetkých tuhých látok ako napríklad popolčeku a vstupujú do odsírovacieho zariadenia, tzv. absorbéra. Absorbér je vertikálna nádoba väčšinou kruhového prierezu, v ktorej hornej časti sú vystavané 3 – 4 sprchovacie roviny. Spodnú časť tvorí nádrž absorpčnej suspenzie a stredná časť je nazývaná absorpčná zóna. Sprchová rovina je horizontálna potrubná sieť s veľkým množstvom trysiek, ktorými sa po celej ploche absorbéra rozstrekuje činidlo vápencovej suspenzie. [18]

Spaliny vstupujú do absorbéra v spodnej časti a stúpajú do hornej časti. Behom prúdenia sú kropené vápencovou suspenziou rozstrekovanou v hornej časti absorbéra. Padajúce kvapôčky prichádzajú do styku so stúpajúcimi spalínami a absorbujú SO_2 obsiahnutý v spalínach. [18]

V spodnej časti absorbéra sa v nádrži zachytáva suspenzia siričitanu vápenatého. Do suspenzie v nádrži je vháňaný oxidačný vzduch a dochádza k oxidácii na síran vápenatý. Následne dochádza k jeho kryštalizácii na sadrovec. Nádrž musí mať primeraný objem, aby suspenzia mala dostatok času na kryštalizáciu. [18]

2.4 Tuhé zostatky po spaľovaní uhlia

Popolček je minerálny zostatok po spaľovaní antracitu, čierneho alebo hnedého uhlia v tepelných elektrárňach alebo teplárňach. Po spálení tuhého paliva je unášaný dymovými plynmi a je zachytávaný v mechanických alebo elektrostatických odlučovačoch. Vykazuje heterogénny charakter rôzneho fyzikálneho, chemického a mineralogického zloženia.

Podľa prvého klasifikačného systému je popolček delený do štyroch skupín podľa obsahu SiO_2 a Al_2O_3 . Popolček z prvej a druhej skupiny je kyslý a nemá cementačné vlastnosti. Popolček z nasledujúcich skupín má vysoký obsah CaO a patria k aktívnym materiálom s cementačnými

vlastnosťami. Podľa normy ASTM C 618 (American Society for Testing and Materials) je popolček rozdelený na triedy F a C. Popolčeky triedy F vznikajú pri spaľovaní antracitu alebo extrakty. Popolčeky triedy C sú produkované v tepelných elektrárnach, ktoré spaľujú lignit alebo bitumeny (asfalt, decht). Tieto popolčeky sa vyznačujú vysokým obsahom vápna. Norma CSA.A23 je podobná norme ASTM C 618, ale udáva obsah CaO a stratu žiháním. Ďalej je možné popolček použiteľný do cementu rozdeliť na kremičitý (V) a vápenatý (W) podľa normy ČSN EN 197-1. Súhrnná klasifikácia popolčeka podľa spomenutých noriem je uvedená v tabuľke 2. [19]

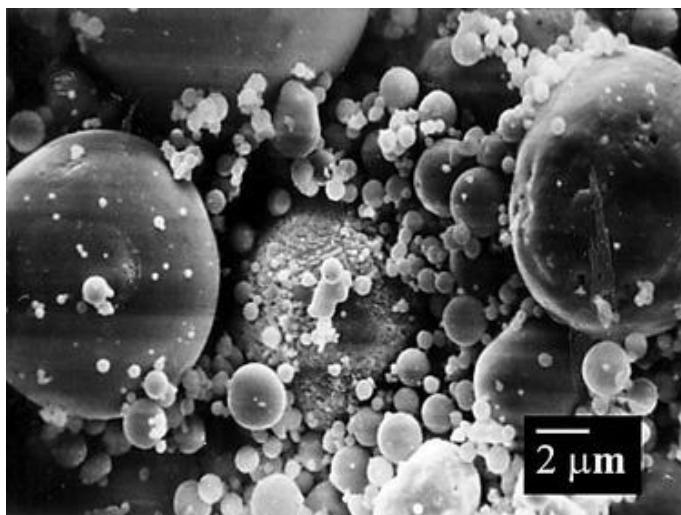
Tabuľka 2: Rôzne spôsoby klasifikácie popolčeka [21]

I. Medzinárodný klasifikačný systém				
Skupina	Popolček	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	CaO (%)	SO ₃ (%)
I	aluminosilikátový	> 2	< 15	–
II	silikátoaluminátový	< 2	< 15	< 3
III	sulfáto alkalický	–	> 15	> 3
IV	iný (vápenatý)	–	> 15	> 3
II. ASTM C 618				
Trieda	Popolček	Oxidy (%)	CaO (%)	
F	kyslý	(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) > 70	< 10	
C	alkalický	(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + CaO) > 50	> 20	
III. Klasifikácia (CSA.A23)				
Typ	Obsah Ca	CaO (%)	SŽ (%)	
F	nízky	< 8	< 8	
CI	stredný	8 – 10	< 6	
CH	vysoký	> 20	< 6	

2.4.1 Tuhé zostatky z vysokoteplotného spaľovania uhlia

Obsahujú minimálne 50 % sklenej fáze, ktorá vzniká vďaka teplote až 1400 °C. Sklená fáza hlavnou reaktívnou zložkou vysokoteplotného popolčeka. Sklená fáza umožňuje reagovať s hydroxidom vápenatým za vzniku CSH gélu, a tým im dáva popolčekom pucolánový charakter. [22]

Mineralogické zloženie vysokoteplotného popolčeka zahŕňa predovšetkým mullit (3 Al₂O₃·2 SiO₂) a kremeň, v menšej miere cristobalit. Tieto zložky sú za bežných podmienok nereaktívne. Častice popolčeka majú guľovitý tvar ako následok že vznikajú z taveniny. Častice sa nazývajú podľa morfológie cenosféry (duté guľičky) a plerosféry (vyplnené guľičky). Morfológia častice vysokoteplotného popolčeka je zobrazená na obrázku 9. [22]



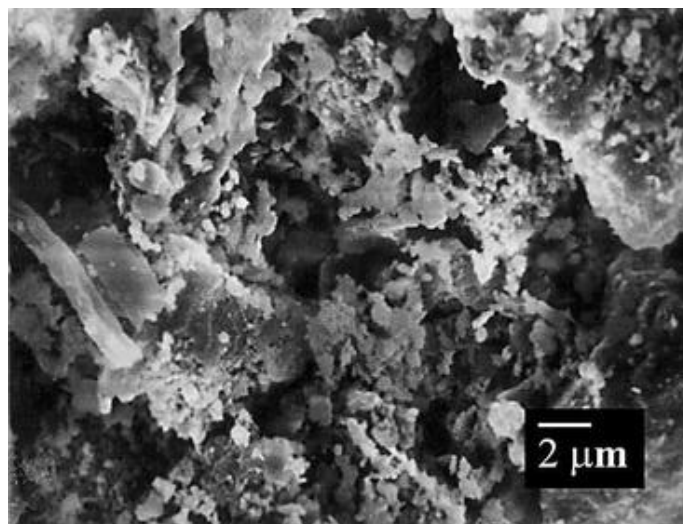
Obrázok 9: Morfológia vysokoteplotného popolčeka [23]

2.4.2 Tuhé zostatky z fluidného spaľovania uhlia

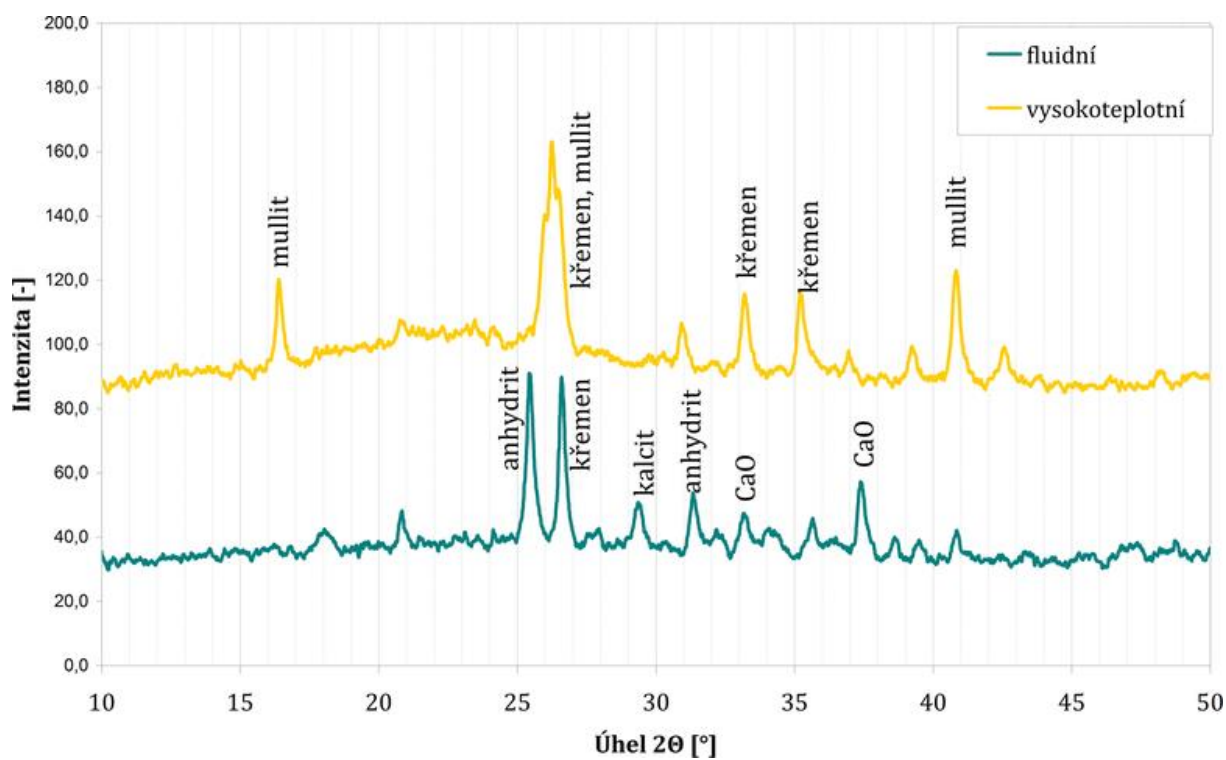
Rozdiel medzi vysokoteplotným a fluidným popolčekom je v obsahu sklenej fáze. Fluidné kotle pracujú za výrazne nižších teplôt, nedochádza k natavovaniu častíc popolčeka a teda sklenú fázu neobsahujú. Fluidný popolček má vyšší obsah vápniku, ktorý je obsiahnutý vo forme anhydridu CaSO_4 , portlanditu, sadrovci alebo ako voľné vápno. V menšej miere môže obsahovať tiež kremeň, metakaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), alebo oxidy železa. Obsah anhydridu a voľného vápna spôsobuje, že fluidný popolček po zmiešaní s vodou tuhne a tvrdne, a teda vykazuje hydraulické vlastnosti. [23]

Zostatky po fluidnom spaľovaní je možno rozdeliť na hrubý lôžkový popol a filtrový popolček. Hlavnými zložkami fluidného lôžkového popola je anhydrid a voľné vápno. Zložky presahujú množstvo 60 %, vďaka čomu je lôžkový popol reaktívnejší ako filtrový popolček. Jemný filtrový popolček sa zachytáva v prachových odlučovačoch. Jeho zloženie sa vyznačuje nižším obsahom vápna a anhydridu, oproti lôžkovému popolu obsahuje viac oxidu kremičitého. [22]

Fluidný popolček má zrná nepravidelného tvaru s ostrými hranami, ktoré je možno vidieť na obrázku 10. Porovnanie mineralogického zloženia vysokoteplotného a fluidného popolčeka je zobrazené na obrázku 11. [23]



Obrázok 10: Morfológia fluidného popolčeku [23]



Obrázok 11: RTD difrakčná analýza vysokoteplotného a fluidného popolčeka [23]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť sa zaoberá postupmi, ktorými prebiehala analýza vzoriek z úložiska. Ďalej sa v tejto časti práce nachádzajú podkapitoly 3.2 a 3.3, zaoberajúce sa prípravou skúšobných telies na mechanické vlastnosti a ich objemové zmeny, ktoré je možno použiť v praxi.

3.1 Analýza vzoriek z úložiska

Predmetom analýzy je skládka popolčeka, ktorý sa tu ukladal v priebehu niekoľkých rokov. Na analýzu bol urobený vrt hlboký 38 metrov, ktorého vzorky boli charakterizované v nasledujúcich oddieloch 3.1.1 až 3.1.7. Výsledky analýz sú uvedené v nasledujúcej kapitole.

3.1.1 Stanovenie vlhkosti

Na stanovenie vlhkosti bolo odobrané približne 300 g vzorky popolčeka. Toto množstvo bolo sušené pri 105 °C do konštantnej hmotnosti. Vysušené vzorky boli uskladnené a použité na ďalšie analýzy. Vlhkosť materiálu bola vypočítaná podľa vzťahu (3.1).

$$X = \frac{m_m - m_s}{m_s} \cdot 100 [\%], \text{ kde} \quad (3.1)$$

X je vlhkosť materiálu v %,

m_m je hmotnosť mokrého materiálu v g,

m_s je hmotnosť materiálu po vysušení v g.

3.1.2 Stanovenie sypanej a otriasanej hmotnosti

Vzorky popolčeka boli pred stanovením rozdrvené v mažiari. Na stanovenie sypanej a otriasanej hmotnosti bol použitý odmerný valec o objeme 250 cm³. Otriasaná hmotnosť bola stanovená po zhutnení na otriasacom stolčeku, u ktorého bolo urobených 10 otrasov. Sypaná a otriasaná hmotnosť boli vypočítané podľa vzťahu (3.2). U každej vzorky bolo stanovenie urobené dvakrát.

$$\rho_{s,o} = \frac{m}{V} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}], \text{ kde} \quad (3.2)$$

$\rho_{s,o}$ je sypaná alebo otriasaná hmotnosť v g·cm⁻³,

m je hmotnosť vzorku v g,

V je objem, ktorý vzorka zaujíma v odmernom valci.

3.1.3 Stanovenie objemovej hmotnosti

Stanovenie objemovej hmotnosti prebiehalo pyknometrickou metódou na suchých a rozdrvených vzorkách popolčeka. Do pyknometru bolo navážené na analytických váhach približne 2,0 g popolčeka. Pyknometer spolu so vzorkou bol umiestnený do nádoby, ktorá bola následne evakuovaná. Po dôkladnej evakuácii bola vzorka popolčeka pomaly zalievaná isopropanolom. Po naplnení pyknometra isopropanolom bol priestor nádoby znova evakuovaný, až pokým sa zo vzorky neprestal uvoľňovať vzduch. Po dôkladnej evakuácii bol naplnený pyknometer znova odvážený na analytických váhach. Objemová hmotnosť popolčeka bola vypočítaná podľa vzťahu (3.3). U každej vzorky bola stanovovaná objemová hmotnosť dvakrát.

$$\rho_{\text{OBJ}} = \frac{m_{\text{VZ}}}{m_{\text{VZ}} - (m_{\text{ISO+VZ}} - m_{\text{ISO}})} \cdot \frac{m_{\text{ISO}} - m_{\text{PIK}}}{m_{\text{VODA}} - m_{\text{PIK}}} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}], \text{ kde} \quad (3.3)$$

ρ_{OBJ} je objemová hmotnosť v $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

m_{VZ} je hmotnosť naváženej vzorky v g,

$m_{\text{ISO+VZ}}$ je hmotnosť pyknometra naplneného vzorkou a isopropanolom v g,

m_{ISO} je hmotnosť pyknometra naplneného isopropanolom v g,

m_{VODA} je hmotnosť pyknometra naplneného vodou v g,

m_{PIK} je hmotnosť suchého pyknometra v g.

3.1.4 Strata žíhaním

Vzorky popolčeka boli žíhané hodinu pri teplote 1000°C v mufľovej peci. Stanovenie straty žíhaním bolo urobene u každej vzorky dvakrát, a to pre približne 2,0 a 4,0 g popolčeka. Strata žíhaním bola vypočítaná podľa vzťahu (3.4).

$$S\check{Z} = \frac{m_{\text{p}} - m_{\check{z}}}{m_{\text{p}}} \cdot 100 [\%], \text{ kde} \quad (3.4)$$

$S\check{Z}$ je strata žíhaním v %,

m_{p} je hmotnosť vzorky popolčeka v g,

$m_{\check{z}}$ je hmotnosť vzorky po vyžíhaní v g.

3.1.5 Stanovenie pH a obsahu rozpustných látok

Na stanovenie pH a obsahu rozpustených látok v popolčeku bolo navážené 10,0 g vzorky. K návažku vzorky bolo pridané 100 cm^3 destilovanej vody. Zmes bola premiešavaná 24 hodín na trepačke. Po ukončení trepania bola zmes filtrovaná na Buchnerovom lieviku. Hodnoty pH výluhu bolo zmerané 3-krát. Následne bol výluh odparený a zvážený.

3.1.6 Fluorescencia

XRF spektrometre sú používané k identifikácii prvkov v látke a určeniu ich množstva. Prvok je identifikovaný charakteristickou emisiou žiarenia vlnovej dĺžky (λ) alebo energiou (E). Množstvo prítomných prvkov je určený meraním intenzity ich charakteristických vlnových energií. [24]

V XRF spektrometrii vysoko energetický primárny fotón röntgenového žiarenia emitovaný zo zdroja a udrie do vzorku. Fotón má dostatočnú energiu k vyrazeniu elektrónu von z najvnútornejších orbitálov K alebo L. Po vyrazení elektrónu sa atóm stane iónom, ktorý je nestabilný. Následne sa elektrón z vonkajšieho orbitálu L alebo M presunie do novo neobsadeného miesta vo vnútornom orbitáli. Elektrón pri tomto presune emituje energiu známu ako fotón sekundárneho röntgenového žiarenia, ktorý sa nazýva fluorescencia. [24]

Na analýzu bolo vybraných 6 vzoriek naprieč celým úložiskom. Vzorky boli rozomleté vo vibračnom mlyne po dobu 30 sekúnd. Rozomletá vzorka bola umiestnená do kyvety. Meranie prebiehalo pomocou spektrometra VANTA VCR, metódou geoChem-FCH.

3.1.7 Röntgenová difrakčná analýza

XRD analýza sa používa k stanoveniu kvalitatívneho a kvantitatívneho mineralogického zloženia látok. Metóda XRD je založená na interferencii vznikajúcej pri interakcii žiarenia s kryštalickou látkou. V prípade dopadu monochromatického žiarenia na kryštál dochádza k difrakcii, ak je splnená Braggova podmienka, ktorá je definovaná vzťahom (3.5).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta, \text{ kde} \quad (3.5)$$

n je násobok vlnovej dĺžky (celé číslo),

d je medzimriežková vzdialenosť,

λ je vlnová dĺžka žiarenia,

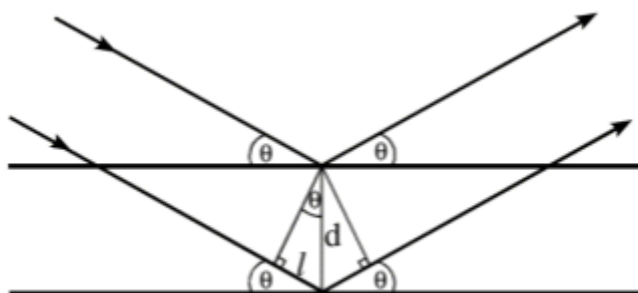
θ je difrakčný uhol.

Ak sa jedná o kubický kryštál platí pre d vzťah (3.6).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \text{ kde} \quad (3.6)$$

a je mriežkový parameter (dĺžka hrany základnej kubickej bunky),

h, k, l sú Millerove indexy.



Obrázok 12: Znázornenie Braggovho zákona [25]

Na analýzu boli určené rovnaké vzorky ako pri analýze fluorescencie. Vzorky boli rozomleté vo vibračnom mlyne po dobu 30 sekúnd. Meranie prebiehalo pomocou röntgenového difraktometra EMPYREAN od spoločnosti Panalytical.

3.2 Mechanické vlastnosti

Na testovanie mechanických vlastností boli použité cementové pasty s 25% náhradou cementu popolčekom. Ako skúšobné telesá boli použité trámiky o rozmeroch 20×20×100 mm.

3.2.1 Použité suroviny

Na prípravu skúšobných trámikov boli použité nasledujúce suroviny:

- Vzorky vysokoteplotného popolčeka z úložiska
- Cement CEM I 42,5 R (Cementáreň Mokrý)
- Superplastifikátor CHRYSO Fluid Optima 208

3.2.2 Príprava skúšobných trámikov

Skúšobné trámiky boli pripravené z cementu, popolčeka, plastifikátora a vody podľa receptúry uvedenej v tabuľke 3. Všetky zamiešané pasty mali rovnakú konzistenciu podobnú medu. Konzistencia bola zisťovaná odhadom. Vzorky ktoré nevykazovali požadovanú konzistenciu, boli korigované malým prídavkom vody, ktorý je zohľadnený v receptúre. Pripravené zmesi boli vpravené do oceľových foriem, ktoré sú zobrazené na Obrázok 14. Formy boli vymazané odformovacím olejom. Zmesi boli hutnené na vibračnom stole a nasledovne bola horná strana formy zarovnaná špachtľou. Skúšobné telesá boli po 24 hodinách odformované a uložené vo vlhkom prostredí.

3.2.3 Stanovenie mechanických vlastností

Na stanovenie pevnosti v ťahu za ohybu a pevnosti v tlaku bolo použité zariadenie DESTTEST 3310, ktoré je zobrazené na obrázku 13. Na každom skúšobnom trámiku bola najskôr stanovená pevnosť v ťahu za ohybu a následne na oboch vzniknutých častiach bola stanovená pevnosť v tlaku. Výsledná pevnosť v tlaku bola získaná ako priemer oboch meraní. Pevnostné skúšky boli robené po 1,7 a 28 dňoch od zamiešania.



Obrázok 13: Zariadenie na testovanie mechanických vlastností DESTTEST 3310 s používanými modulmi BS-10 a BS-300

3.3 Objemová stálosť a úbytok hmotnosti

Na objemovú stálosť boli použité rovnaké zmesi ako na stanovenie mechanických vlastností. Ako skúšobné telesá boli použité trámiky o rozmeroch 25×25×250 mm, ktoré boli vybavené kovovými kontaktmi. Forma na meranie dĺžkových zmien je zobrazená na obrázku 14. Objemová stálosť bola zisťovaná na základe merania dilatácie telies v priebehu 28 dní. Prístroj na meranie dĺžkových zmien je zobrazený na obrázku 15. Tiež bol sledovaný úbytok hmotnosti v priebehu 28 dní.



Obrázok 14: Forma na meranie dĺžkových zmien (naľavo) a forma na meranie mechanických vlastností (napravo)



Obrázok 15: Dilatometer na meranie dĺžkových zmien

Tabuľka 3: Receptúry cementovej pasty – hmotnostné zastúpenie

Vzorka	Popolček (g)	CEM I 45,5 R (g)	Voda (g)	Plastifikátor (g)
0 – 1	180	540	216	2,90
1 – 2	160	480	192	2,55
3 – 4	150	450	186	2,40
4 – 5	150	450	186	2,40
5 – 6 (1)	150	450	180	2,40
5 – 6 (2)	180	540	223	2,90
6 – 7	150	450	180	2,40
7 – 8	150	450	186	2,40
8 – 9	160	480	192	2,55
9 – 10	160	480	192	2,55
10 – 11 (1)	150	450	180	2,40
10 – 11 (2)	115	345	143	1,84
12 – 13	150	450	180	2,40
13 – 14	160	480	192	2,55
12 – 14	150	450	186	2,40
17 – 18	140	420	168	2,24
18 – 19	180	540	223	2,90
22 – 24	150	450	180	2,40
29 – 30	150	450	186	2,40
37 – 38	150	450	180	2,40
EPC	200	600	224	3,20

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kapitola výsledkov obsahuje výsledky všetkých realizovaných meraní a komentár k výsledkom merania.

4.1 Výsledky analýzy vzoriek z úložiska

V nasledujúcich oddieloch sa nachádzajú výsledky analýzy vrtu popolčeka, hlbokého 38 metrov. V jednotlivých výsledkoch sú porovnávané vlastnosti jednotlivých hĺbkových metroch a ich vzájomné odlišnosti.

4.1.1 Stanovenie vlhkosti

Získané výsledky stanovenia vlhkosti popolčeka ukazujú, že vlhkosť rastie s hĺbkou vrtu. Vzorky z hĺbky 0 – 4 m majú nižšie hodnoty vlhkosti, ako ostatné vzorky. Najvyššiu hodnotu vlhkosti vykazuje vzorka z hĺbky 17 – 18 m. Súhrnné výsledky vzoriek ukazuje tabuľka 4.

Tabuľka 4: Váhová vlhkosť vzoriek

Vzorka	Vlhkosť [%]	Vzorka	Vlhkosť [%]
0 – 1	22,5	10 – 11 (1)	55,5
1 – 2	28,8	10 – 11 (2)	51,2
3 – 4	27,6	12 – 13	50,7
4 – 5	38,6	13 – 14	44,5
5 – 6 (1)	33,3	12 – 14	51,6
5 – 6 (2)	28,5	17 – 18	77,2
6 – 7	42,4	18 – 19	45,2
7 – 8	45,2	22 – 24	57,2
8 – 9	31,1	29 – 30	45,0
9 – 10	48,7	37 – 38	40,7

4.1.2 Stanovenie sypanej a otriasanej hmotnosti

Všetky vzorky vykazujú podobné vlastnosti v rozmedzí $0,750 - 0,950 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ u sypanej hmotnosti a $0,850 - 1,000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ u otriasanej hmotnosti. Iba vzorka 10 – 11 (2) vykazovala zvýšené hodnoty sypanej a otriasanej hmotnosti, ktorá vykazovala mierne ílovitý charakter. Podrobné výsledky sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5: Sypaná a otriasaná hmotnosť vzoriek

Vzorka	Sypaná hmotnosť [g·cm ⁻³]	Otriasaná hmotnosť [g·cm ⁻³]	Vzorka	Sypaná hmotnosť [g·cm ⁻³]	Otriasaná hmotnosť [g·cm ⁻³]
0 – 1	0,856	0,917	10 – 11 (1)	0,913	0,976
1 – 2	0,859	0,911	10 – 11 (2)	1,082	1,202
3 – 4	0,852	0,931	12 – 13	0,934	1,000
4 – 5	0,807	0,879	13 – 14	0,900	0,953
5 – 6 (1)	0,867	0,945	12 – 14	0,806	0,878
5 – 6 (2)	0,803	0,857	17 – 18	0,777	0,845
6 – 7	0,837	0,896	18 – 19	0,924	0,988
7 – 8	0,807	0,869	22 – 24	0,789	0,845
8 – 9	0,875	0,929	29 – 30	0,893	0,957
9 – 10	0,912	0,973	37 – 38	0,918	0,984

4.1.3 Stanovenie objemovej hmotnosti

Výsledky stanovenia objemovej hmotnosti poukazujú na podobné hodnoty testovaných vzoriek, a to v rozmedzí 2,2 – 2,5 g·cm⁻³. Iba testovaná vzorka z hĺbky 37 – 38 m vykazuje výrazne nižšie hodnoty objemovej hmotnosti. Súhrnné výsledky stanovenia objemovej hmotnosti sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6: Objemová hmotnosť

Vzorka	Objemová hmotnosť [g·cm ⁻³]	Vzorka	Objemová hmotnosť [g·cm ⁻³]
0 – 1	2,4963	10 – 11 (1)	2,4852
1 – 2	2,2070	10 – 11 (2)	2,3140
3 – 4	2,3680	12 – 13	2,4412
4 – 5	2,3190	13 – 14	2,3992
5 – 6 (1)	2,3441	12 – 14	2,3110
5 – 6 (2)	2,3546	17 – 18	2,1781
6 – 7	2,1676	18 – 19	2,2762
7 – 8	2,2886	22 – 24	2,2040
8 – 9	2,4717	29 – 30	2,2996
9 – 10	2,4551	37 – 38	1,8894

4.1.4 Strata žíhaním

Výsledky stanovenia straty žíhaním ukazujú, že väčšina vzoriek popolčeka má stratu žíhaním do 10 %. Popolčeky z hĺbky 7 – 8 m a 22 – 24 m majú stratu žíhaním vyššiu, a to 10 – 15 %. Popolček z hĺbky 37 – 38 m vykazuje stratu žíhaním až do 46,35 %. Takto vysoká strata žíhaním z najväčšej hĺbky je pravdepodobne spôsobená obsahom zeminy z podložia úložiska. Výsledky straty žíhaním sú uvedené v tabuľke 7.

Tabuľka 7: Strata žíhaním

Vzorka	Strata žíhaním [%]	Vzorka	Strata žíhaním [%]
0 – 1	5,82	10 – 11 (1)	6,68
1 – 2	3,44	10 – 11 (2)	3,97
3 – 4	6,95	12 – 13	7,02
4 – 5	4,65	13 – 14	6,35
5 – 6 (1)	8,31	12 – 14	3,75
5 – 6 (2)	3,73	17 – 18	7,03
6 – 7	8,30	18 – 19	3,96
7 – 8	11,07	22 – 24	14,12
8 – 9	7,08	29 – 30	3,63
9 – 10	6,65	37 – 38	46,35

4.1.5 Stanovenie pH a obsahu rozpustených látok

Výsledky stanovenia pH výluhu ukazujú, že všetky vzorky majú približne rovnaké hodnoty pH, ktoré sa pohybuje v rozmedzí slabo kyslého a slabo alkalického prostredia. Iba vzorka z hĺbky 37 – 38 m má výrazne nižšie pH, a to 3,05. Z výsledkov množstva celkových rozpustených látok možno pozorovať vyšší obsah rozpustených látok v hlbších vrstvách. Vzorka z hĺbky 37 – 38 m výrazne prevyšuje hodnoty ostatných vzoriek, čo je pravdepodobne spôsobené tým, že sa už nejedná o popolček, ale o vrstvu podložia úložiska. Výsledky pH výluhov a množstva rozpustených látok sú uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 8: pH a obsah rozpustených látok

Vzorka	pH [-]	Rozpustené látky [mg·l ⁻¹]	Vzorka	pH [-]	Rozpustené látky [mg·l ⁻¹]
0 – 1	6,65	10	10 – 11 (1)	6,69	30
1 – 2	8,95	10	10 – 11 (2)	8,89	80
3 – 4	5,99	40	12 – 13	6,12	130
4 – 5	6,15	20	13 – 14	4,91	130
5 – 6 (1)	6,31	60	12 – 14	8,30	80
5 – 6 (2)	7,98	40	17 – 18	6,62	20
6 – 7	5,88	80	18 – 19	7,35	150
7 – 8	6,27	110	22 – 24	6,49	50
8 – 9	5,83	70	29 – 30	7,26	30
9 – 10	5,68	80	37 – 38	3,05	520

4.1.6 Fluorescencia

Výsledky chemického zloženia popolčiekov použitím metódy fluorescencie ukazujú, že všetky vzorky majú približne rovnaké zloženie. Výnimku predstavuje vzorka z hĺbky 37 – 38 m, ktorá vykazuje nižší obsah SiO₂ a Al₂O₃, zároveň vyšší obsah SO₃ a stratu žíhaním takmer 50 %. Výsledky fluorescenčnej analýzy sú uvedené v tabuľke 9 v percentuálnych hodnotách.

Tabuľka 9: Chemické zloženie popolčiekov z vybraných hĺbok

Vzorka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	SŽ	Ostatok
0 – 1	54,11	28,20	6,21	1,56	1,45	0,98	0,86	0,52	5,82	0,29
4 – 5	54,48	28,03	6,99	1,48	1,73	0,99	1,10	0,27	4,65	0,29
10 – 11	52,08	24,44	10,12	1,75	0,90	1,50	1,01	1,22	6,68	0,31
22 – 24	46,09	26,42	5,64	1,59	1,26	1,87	0,86	1,76	14,12	0,40
29 – 30	53,75	30,38	5,69	1,82	1,29	1,74	0,78	0,52	3,63	0,40
37 – 38	24,94	10,93	5,12	0,84	0,52	1,17	0,62	9,34	46,35	0,18

4.1.7 Röntgenová difrakčná analýza

Výsledky röntgenovej difrakčnej analýzy vybraných vzoriek popolčeka ukazujú podobnosť vzoriek, až na vzorku z hĺbky 37 – 38 m. Vzorky obsahujú majoritné zloženie pozostávajúce z mullitu a quartzu, a tiež obsahujú nepatrné množstvá hematitu a magnetitu. Vzorka z hĺbky 37 – 38 m sa od ostatných líši tým, že neobsahuje mullit, a zároveň obsahuje kaolinit, sadru a ďalšie minerály. Je teda možné predpokladať, že vzorka z hĺbky 37 – 38 m tvorí podkladnú vrstvu úložiska popolčeka. Výsledky röntgenovej difrakčnej analýzy sú uvedené v tabuľke 10 a tabuľke 11 v percentuálnych hodnotách. Difraktogramy testovaných popolčiekov sú zobrazené v kapitole Prílohy.

Tabuľka 10: Mineralogické zloženie popolčiekov z vybraných hĺbok – časť 1.

Vzorka	Mullit	Quartz	Hematit	Magnetit	Anatas	Kaolinit	Sadru
0 – 1	52	41	3	3	1	–	–
4 – 5	54	39	4	2	1	–	–
10 – 11	43	43	3	3	1	–	–
22 – 24	69	27	2	1	–	–	–
29 – 30	61	33	3	2	1	–	–
37 – 38	–	48	–	–	1	19	13

Tabuľka 11: Mineralogické zloženie popolčiekov z vybraných hĺbok – časť 2.

Vzorka	Cristobalit	Albit	Rutil	Illit	Orthoclas	Jarosit
0 – 1	–	–	–	–	–	–
4 – 5	–	–	–	–	–	–
10 – 11	3	4	–	–	–	–
22 – 24	–	–	–	–	–	–
29 – 30	–	–	1	–	–	–
37 – 38	–	7	–	5	4	3

4.2 Mechanické vlastnosti

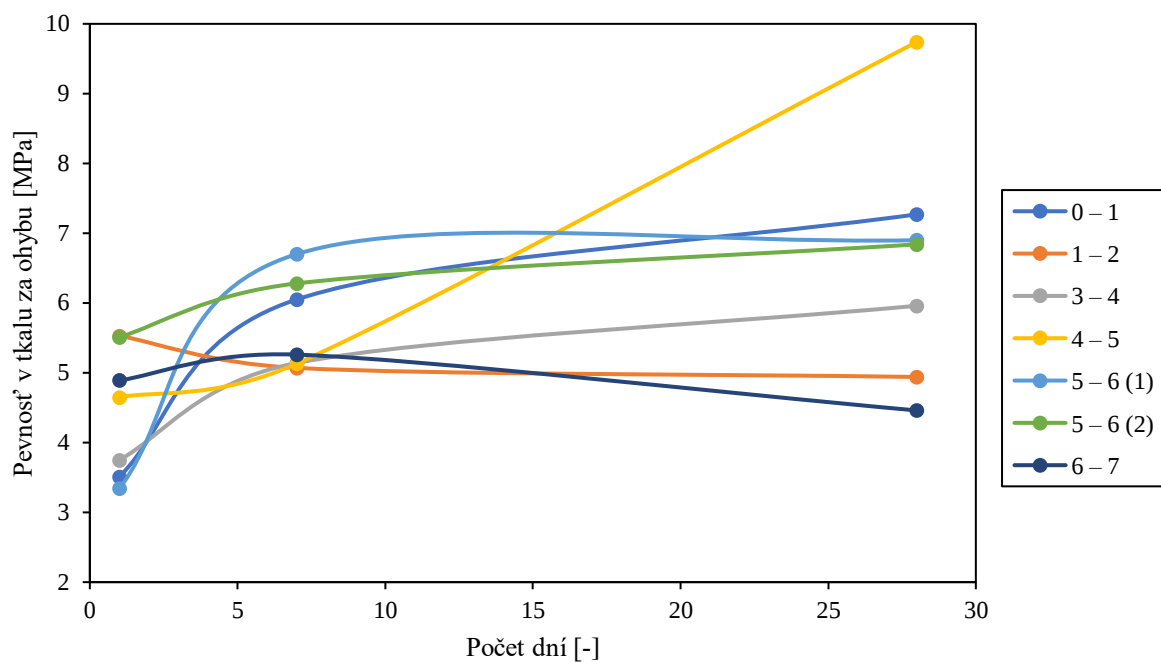
Výsledky testovania mechanických vlastností ukazujú predpokladaný nárast pevnosti v čase. Pevnosti všetkých testovaných vzoriek sú približne rovnaké a pohybujú sa v rozmedzí 50 – 65 MPa pevnosti v tlaku. Výrazne sa líši vzorka popolčeka z hĺbky 37 – 38 m, ktorá vykazuje výrazne nižšie hodnoty pevnosti v tlaku ako aj pevnosti v tlaku za ohybu. Popolček EPC, ktorý bol považovaný za štandard má vyššie pevnosti v tlaku ako ostatné testované popolčeka. Vyššie hodnoty štandardného popolčeka EPC sú pravdepodobne spôsobené

jemnosťou strojového mletia. Súhrnné výsledky testovania mechanických vlastností zmesí sú uvedené v tabuľke 12.

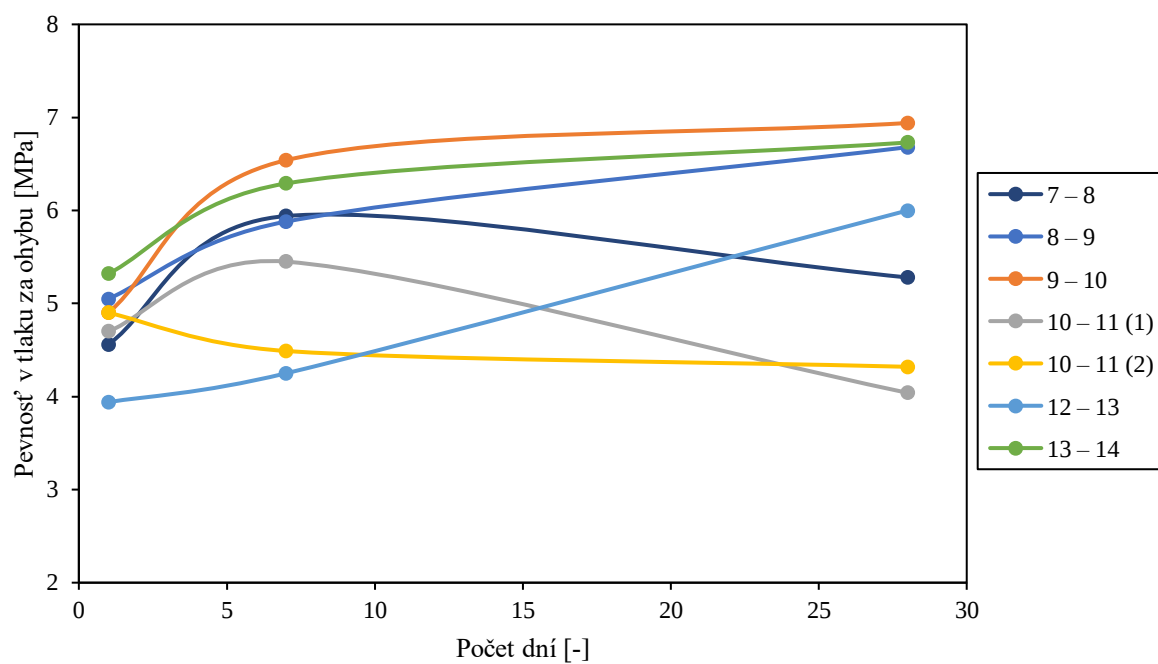
Tabuľka 12: Mechanické vlastnosti zmesí v 25% náhradou cementu popolčekom

Vzorka	Pevnosť v tlaku za ohybu (MPa)			Pevnosť v tlaku (MPa)		
	1	7	28	1	7	28
0 – 1	3,51	6,05	7,27	26,02	58,66	54,34
1 – 2	5,53	5,07	4,94	22,09	53,72	59,92
3 – 4	3,75	5,14	5,96	19,64	42,59	56,40
4 – 5	4,65	5,13	9,74	24,56	57,27	58,09
5 – 6 (1)	3,34	6,70	6,90	18,82	51,20	52,27
5 – 6 (2)	5,51	6,28	6,84	33,83	61,09	63,22
6 – 7	4,89	5,26	4,46	26,85	53,64	54,18
7 – 8	4,56	5,94	5,28	25,39	56,32	49,37
8 – 9	5,05	5,88	6,68	28,83	57,43	65,76
9 – 10	4,90	6,54	6,94	23,70	55,83	55,43
10 – 11 (1)	4,70	5,45	4,04	20,41	50,66	53,97
10 – 11 (2)	4,90	4,49	4,32	24,37	51,87	61,89
12 – 13	3,94	4,25	6,00	21,02	58,48	61,78
13 – 14	5,32	6,29	6,73	27,55	61,97	59,70
12 – 14	4,91	6,14	6,70	31,49	62,36	57,37
17 – 18	5,22	4,86	5,72	28,74	53,09	56,63
18 – 19	4,26	5,15	6,41	26,31	66,91	62,21
22 – 24	6,00	6,00	5,00	30,70	55,44	58,98
29 – 30	4,64	5,71	4,05	26,34	63,40	64,96
37 – 38	2,18	3,65	3,33	13,04	22,30	18,47
EPC	7,95	11,66	5,40	40,13	75,36	77,22

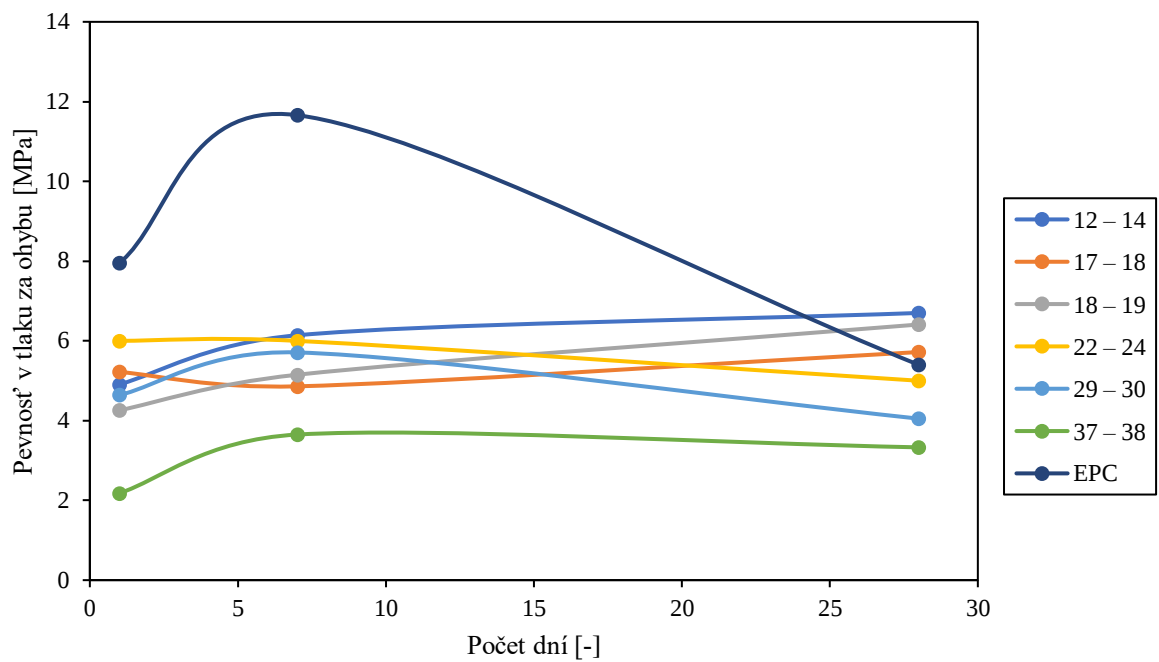
Grafický vývoj pevnosti v tlaku za ohybu je vyjadrený na obrázkoch 16 až 18. Grafický vývoj pevnosti v tlaku je vyjadrený na obrázkoch 19 až 21.



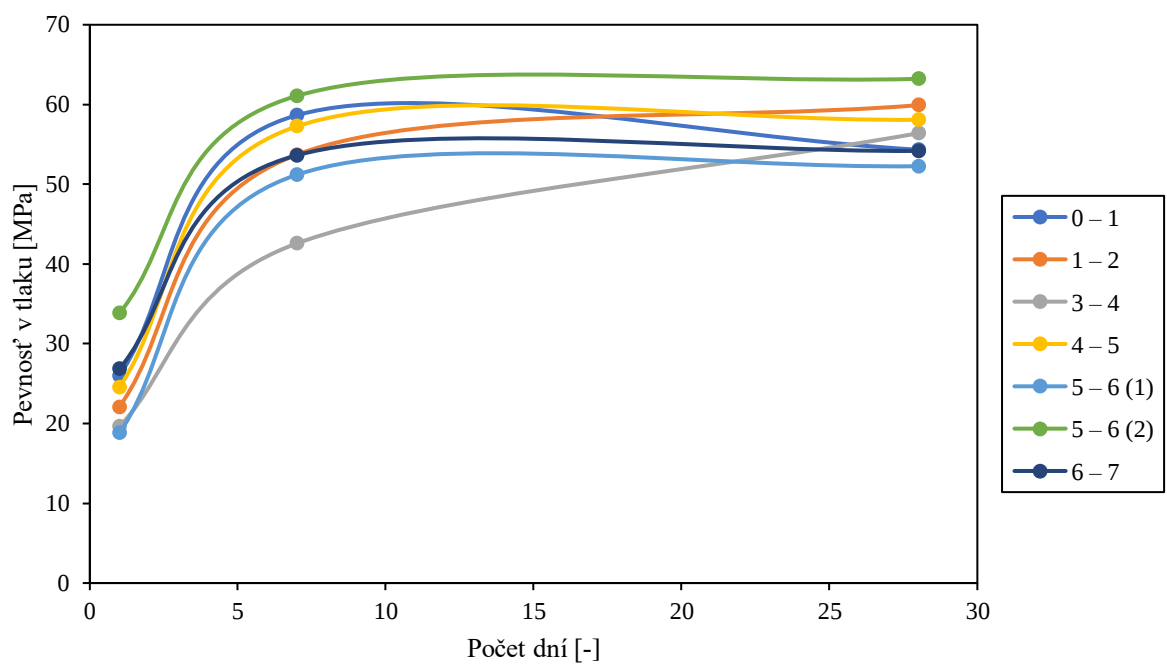
Obrázok 16: Vývoj pevností v tlaku za ohybu zmesí z hĺbky 0 – 1 m až 6 – 7 m



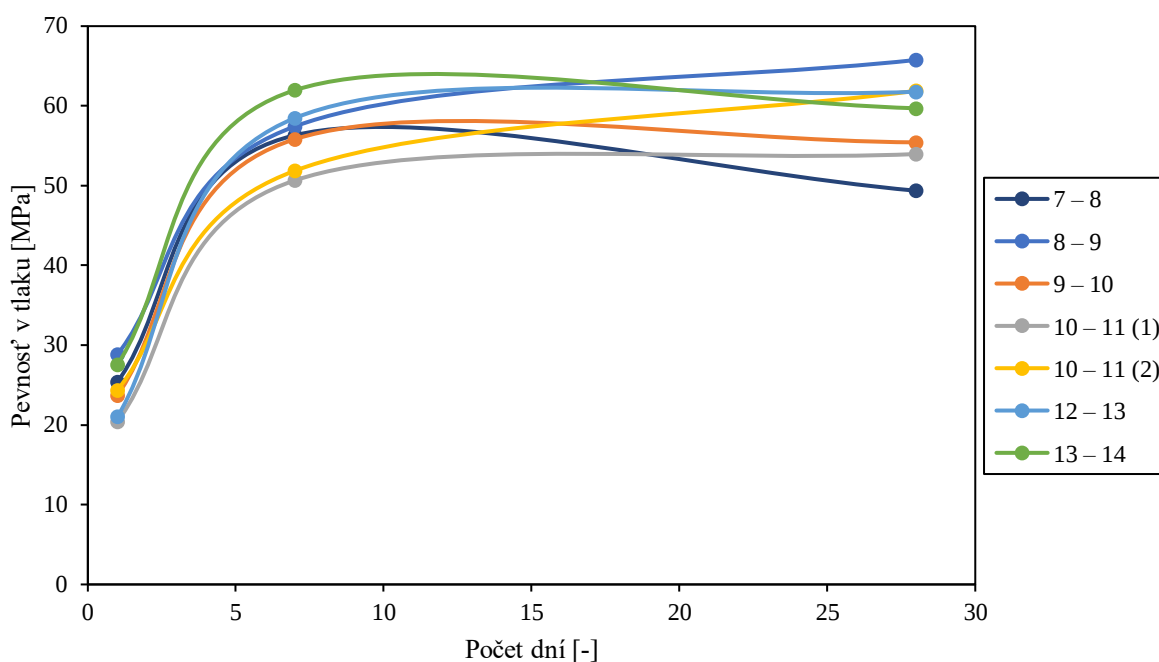
Obrázok 17: Vývoj pevností v tlaku za ohybu zmesí z hĺbky 7 – 8 m až 13 – 14 m



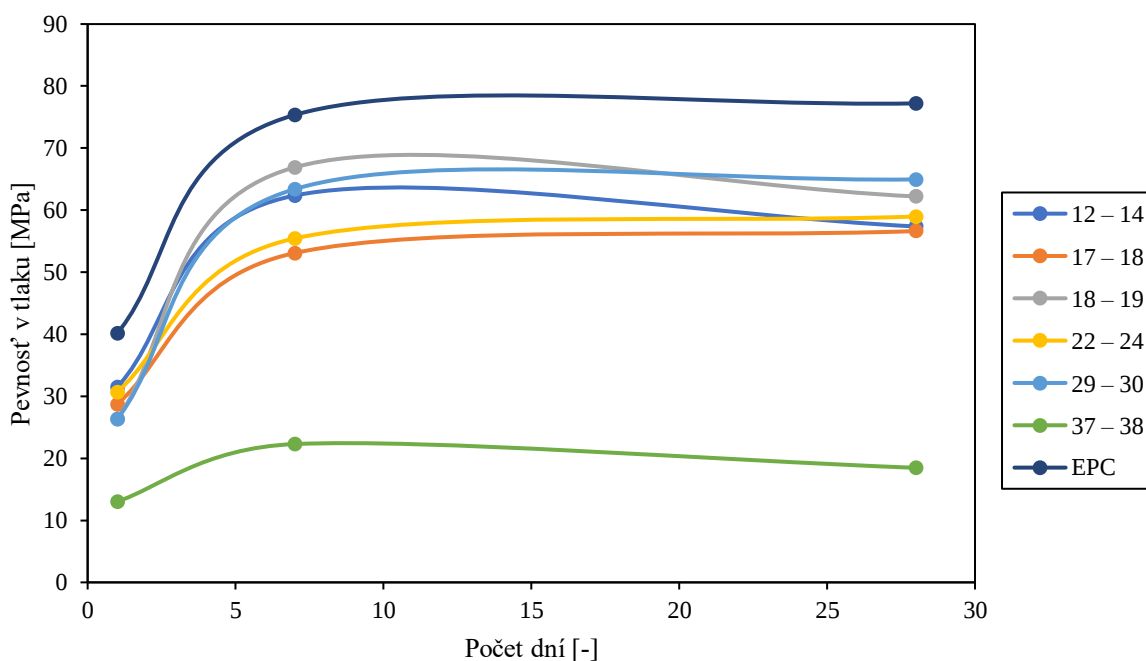
Obrázok 18: Vývoj pevností v tlaku za ohybu zmesí z hĺbky 12 – 14 m až 37 – 38 m a štandardného popolčeka EPC



Obrázok 19: Vývoj pevností v tlaku zmesí z hĺbky 0 – 1 m až 6 – 7 m



Obrázok 20: Vývoj pevností v tlaku zmesí z hĺbky 7 – 8 m až 13 – 14 m

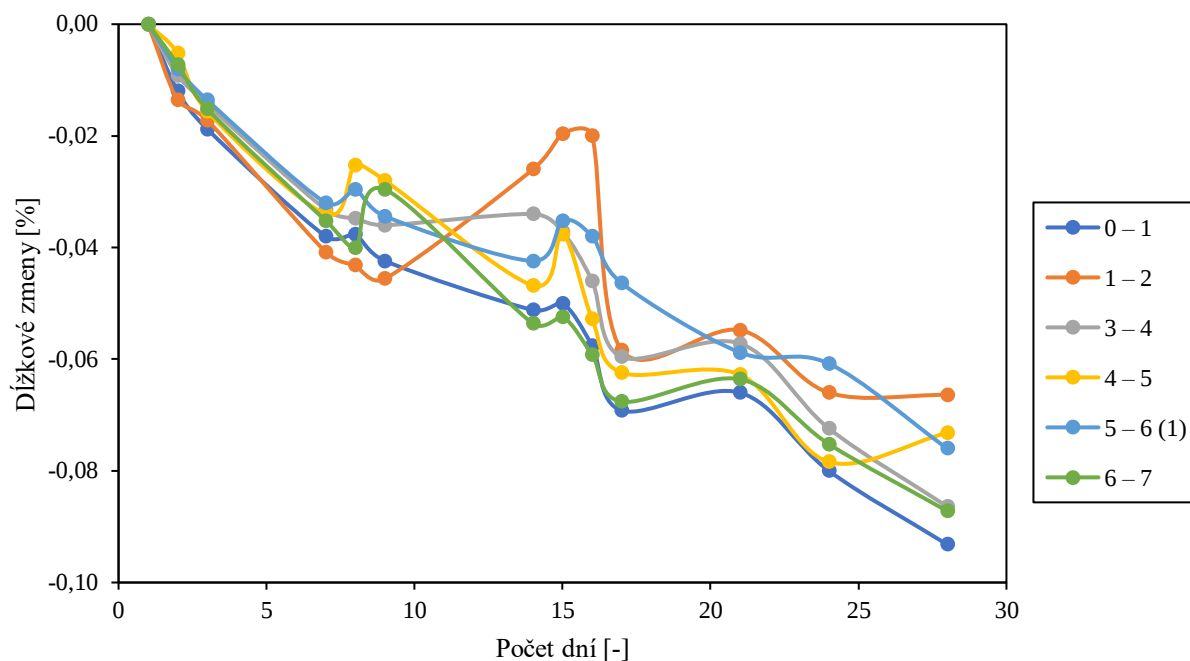


Obrázok 21: Vývoj pevností v tlaku zmesí z hĺbky 12 – 14 m až 37 – 38 m a štandardného popolčeka EPC

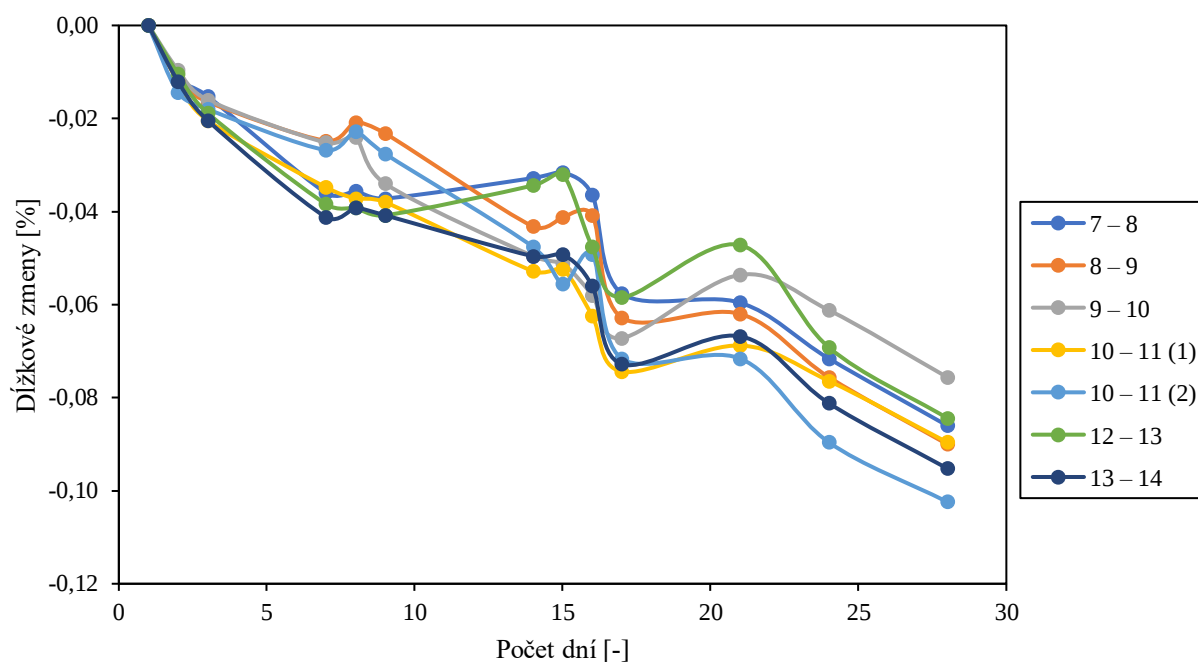
4.3 Objemová stálosť a úbytok hmotnosti

V priebehu 28 dní trvajúceho merania dochádzalo u všetkých popolčiek k zmršťovaniu. Zmršťovanie u všetkých popolčekoch je približne rovnaké a ani po 28 dňoch od zamiešania zmesi nedosahuje hodnoty väčšie ako 0,1 %. Takého hodnoty sú prirodzené a teda je možné použiť všetky vzorky popolčeka v praxi. Výsledky neobsahujú vzorku pasty popolčeka

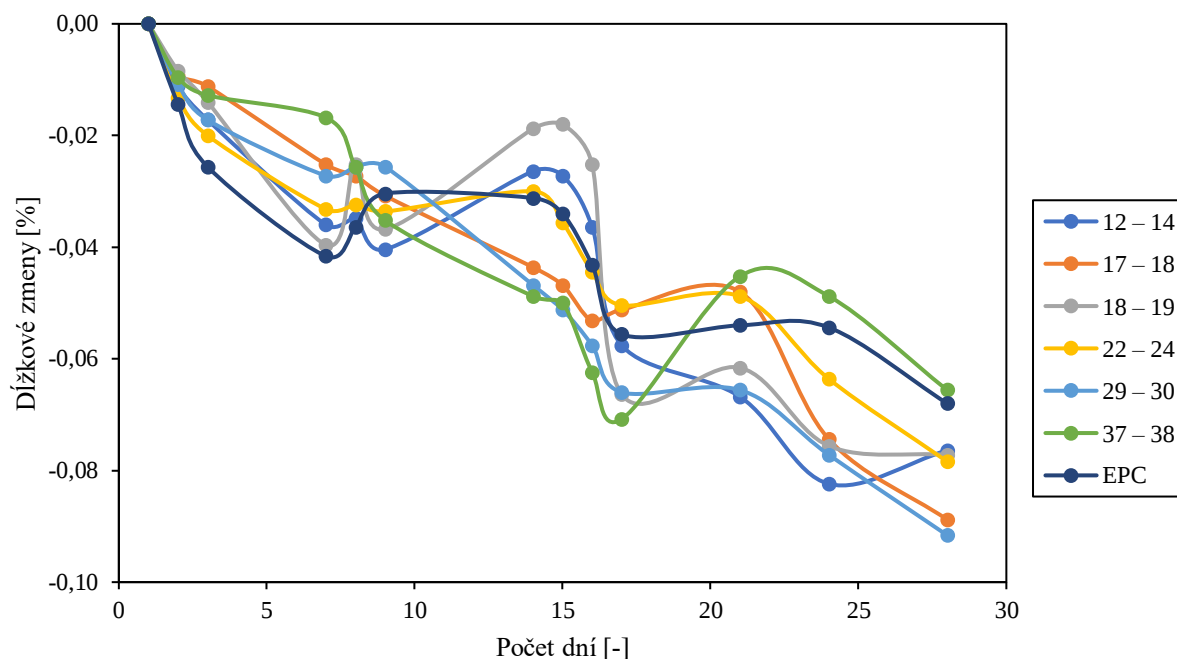
z hĺbky 5 – 6 (2), ktorý sa pri odformovaní zlomil. Grafický vývoj objemových zmien u cementovej pasty s 25% náhradou popolčeka vyjadrujú obrázky 22 až 24.



Obrázok 22: Vývoj dĺžkových zmien zmesí z hĺbky 0 – 1 m až 6 – 7 m

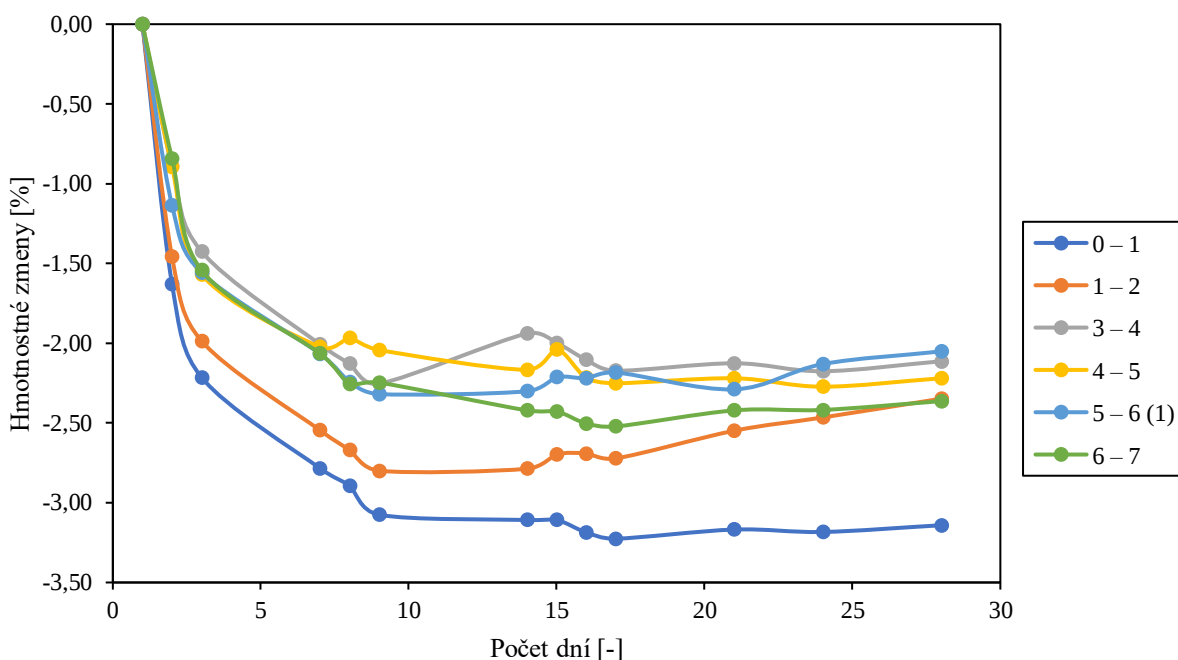


Obrázok 23: Vývoj dĺžkových zmien zmesí z hĺbky 7 – 8 m až 13 – 14 m

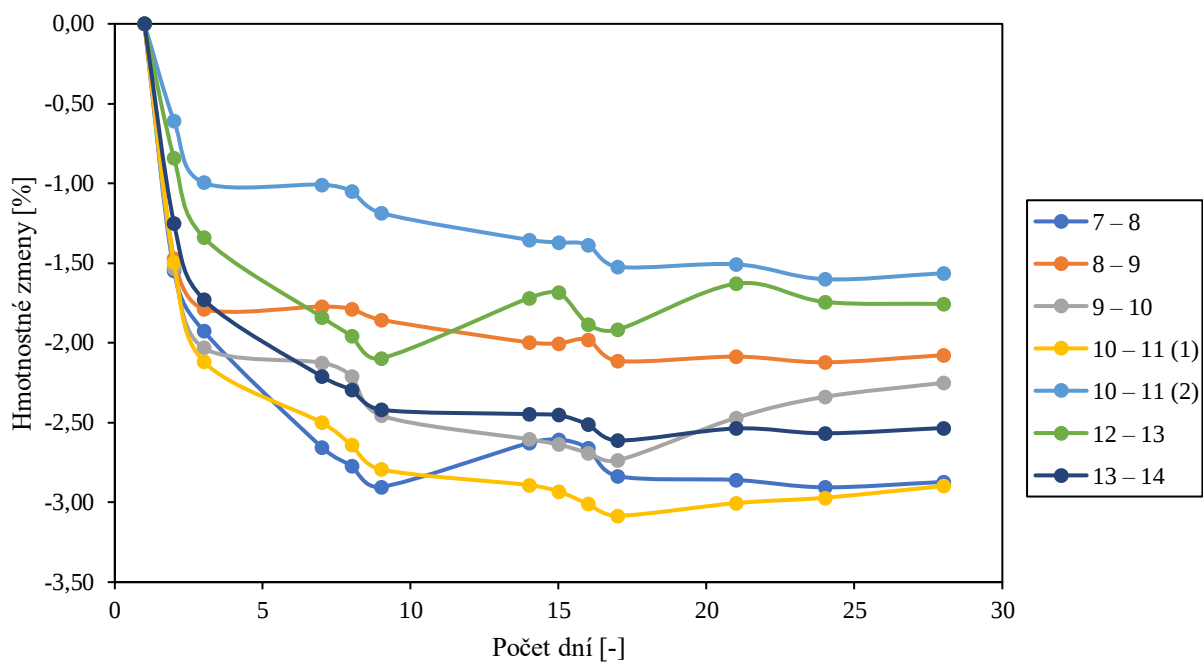


Obrázok 24: Vývoj dĺžkových zmien zmesí z hĺbky 12 – 14 m až 37 – 38 m a štandardného popolčeka EPC

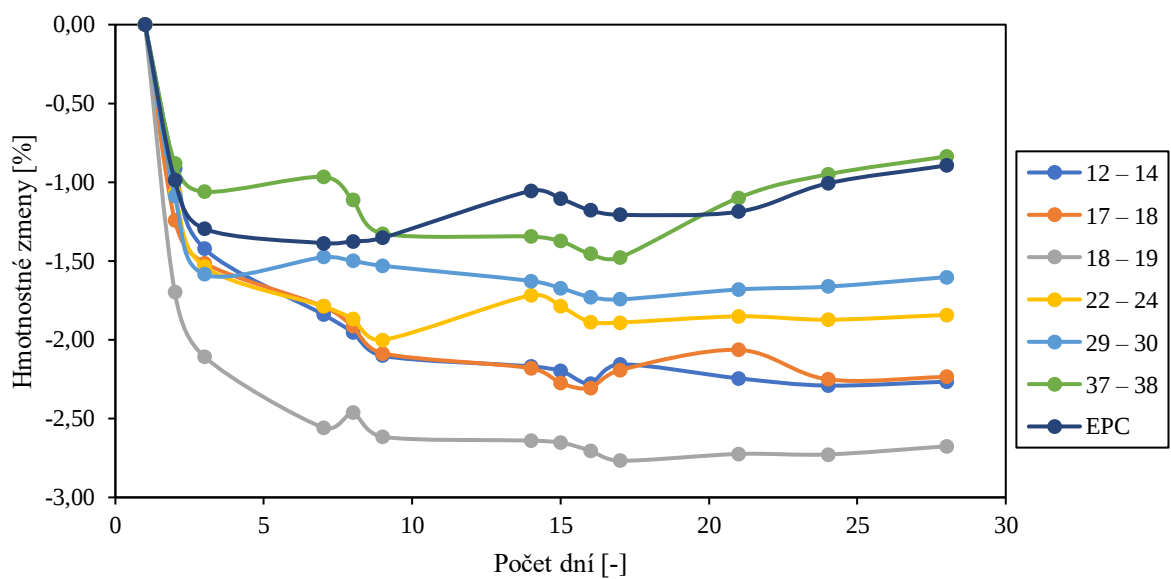
Zároveň pri meraní dĺžkových zmien bolo realizované meranie úbytku hmotnosti. Meranie ukazuje, že pri všetkých pastách s 25% náhradou popolčekom dochádza k úbytku hmotnosti do maximálne 3 %. Úbytok hmotnosti je u všetkých pastách zaznamenávaný do 7 dňa odo dňa zamiešania, neskôr je už hmotnosť konštantná. Grafický vývoj hmotnostných zmien je uvedený na obrázkoch 25 až 27.



Obrázok 25: Vývoj hmotnostných zmien zmesí z hĺbky 0 – 1 m až 6 – 7 m



Obrázok 26: Vývoj hmotnostných zmien zmesí z hĺbky 7 – 8 m až 13 – 14 m



Obrázok 27: Vývoj hmotnostných zmien zmesí z hĺbky 12 – 14 m až 37 – 38 m a štandardného popolčeka EPC

5 ZÁVER

Práca sa zaoberá sledovaním vplyvu podmienok skladovania na kvalitu vysokoteplotného popolčeka, ktorý vznikol spaľovaním uhlia v tepelných elektrárňach. Vysokoteplotný popolček bol v priebehu rokov ukladaný na skládke, kde bol vystavovaný poveternostným podmienkam, ktoré vplývali na jeho kvalitu. Na skládke popolčeka bol urobený hĺbkový vrt hlboký 38 metrov, z ktorého boli odobraté vzorky z jednotlivých hĺbkových metrov. Vzorky popolčeka boli podrobené jednotlivým analýzám, ktoré sú rozoberané v práci, s cieľom zistiť či sa ich kvalita mení s časom. Druhou časťou práce je zistiť využiteľnosť popolčeku v stavebnom priemysle ako prísada do betónových zmesí.

Z urobených analytických metód boli získané dáta, ktoré preukazujú, že vzorky popolčeka sú v celom objeme skládky rovnaké, prípadne veľmi mierne odlišné. Zaujímavé výsledky poskytla fluorescencia a röntgenová difrakčná analýza, z ktorých výsledkov vyplýva, že popolček z hĺbky 37 – 38 metra je odlišný v prvkovom a aj mineralogickom zložení. Zo skutočnosti že XRD preukázala prítomnosť minerálu kaolinitu, bolo zrejmé, že sa nejedná o vzorku popolčeka, ale o vzorku zeminy na ktorej bola skládka popolčeka založená. Skutočnú odlišnosť vzorky z hĺbky 37 – 38 metra potvrdzujú aj jednotlivé analytické metódy, ktoré zaznamenali odlišnosti v jednotlivých meraniach.

Ďalším krokom práce bola príprava testovacích telies s 25% náhradou cementu popolčekom. Boli pripravené telesá na meranie mechanických vlastností, a telesá na meranie objemových a hmotnostných zmien. Testovanie mechanických vlastností prebiehalo po 1,7 a 28 dňoch od zamiešania. Pevnosti v tlaku dosiahli uspokojivé výsledky a vo všetkých prípadoch činili viac ako 50 MPa, čo je dostačujúce. Popolček z hĺbky 37 – 38 metra dosahoval pevnosti v tlaku výrazne nižšie, a to približne 18 MPa. Cieľom práce bolo tiež zistiť či sú popolčky v cementovej zmesi objemovo stále. Výsledok tohto merania preukázal, že testované trámiky prekonávali objemové zmeny menšie ako 0,1 %, čo je pre stavebný priemysel dostačujúce. Meranie hmotnostných zmien preukázalo, že hmotnosť testovacích trámikov sa prestala meniť približne po 7 dni odo dňa zamiešania.

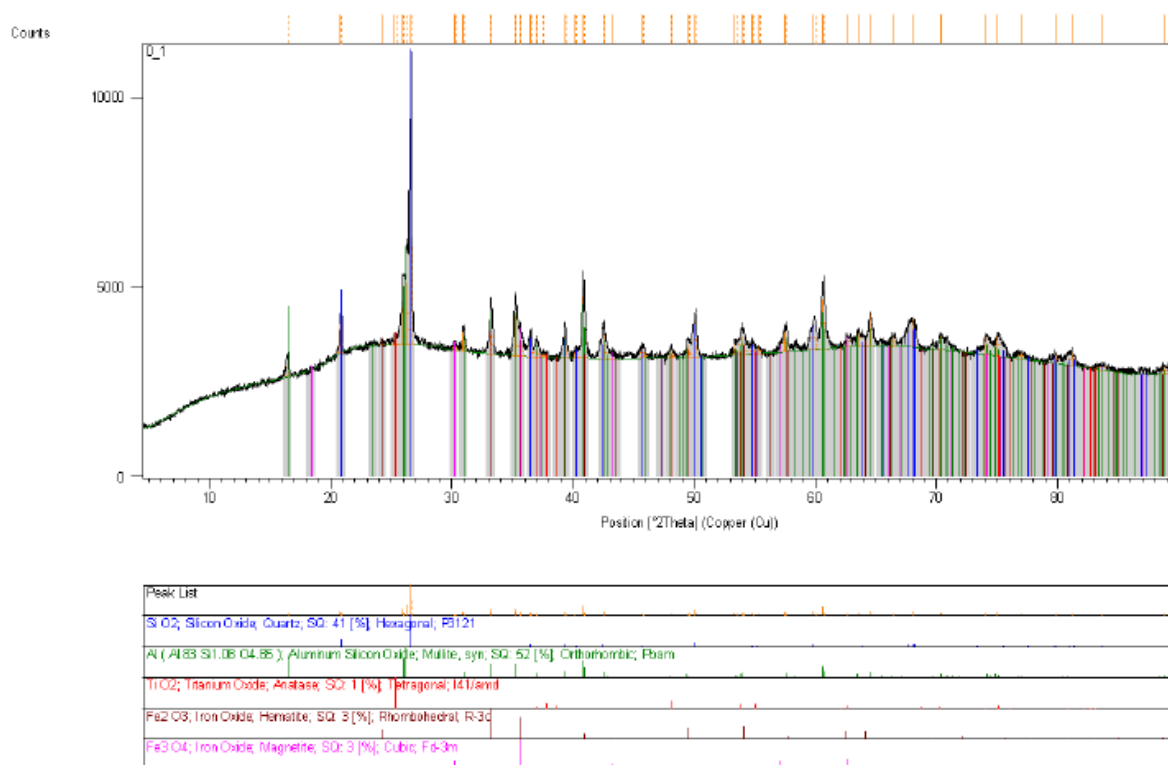
Všetky namerané výsledky ukazujú, že popolček z analyzovanej skládky je možné uplatniť v stavebníctve ako čiastočnú náhradu cementu. Táto skutočnosť by zlepšila spotrebu cementu do betónu, čím by šetrila náklady, a zároveň by prispievala k znižovaniu emisii na tvorbu betónu. Táto práca umožňuje zároveň aj možnosti ďalšieho výskumu, kde by sa mohol meniť obsah použitého popolčeku do cementu alebo prípadne či by mal vplyv na pevnosť jeho jemnejšie mletie. V neposlednom rade je možné konštatovať potrebný výskum na využívanie nových možností veľkoobjemovo produkovaných druhotných surovín.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

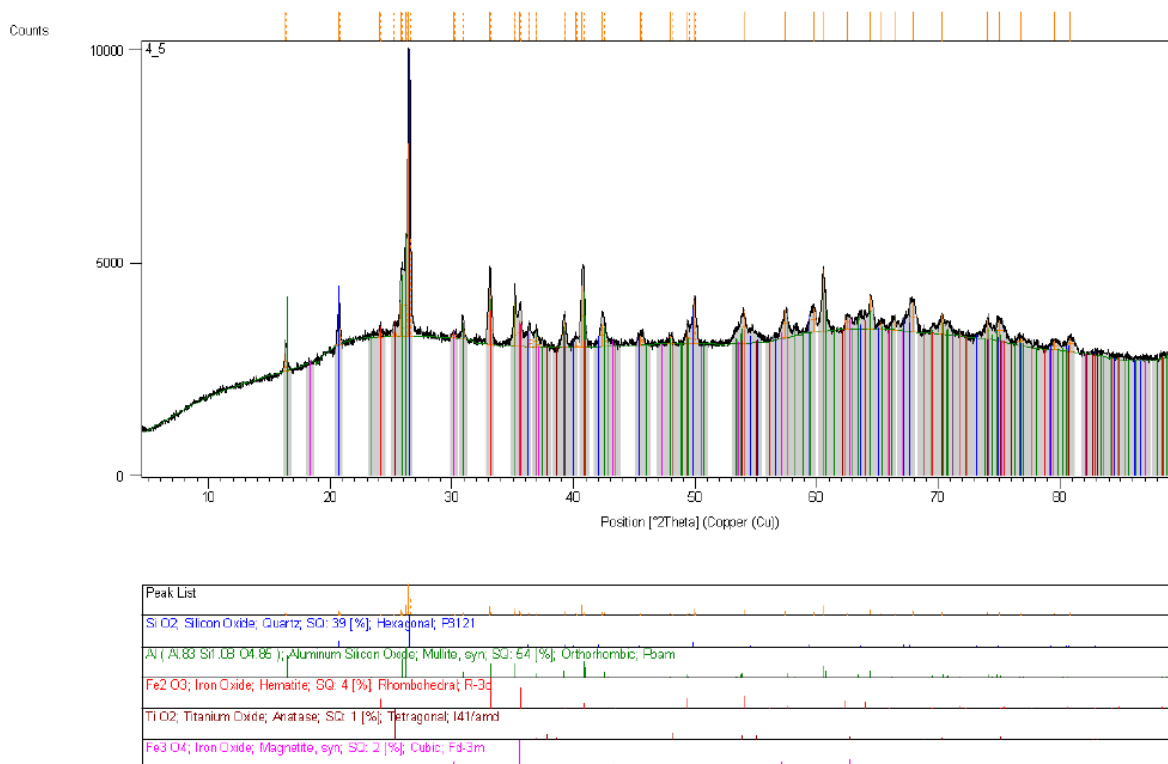
- [1] DOPITA, Miloslav, Václav HAVLENA a Jiří PEŠEK. *Ložiska fosilních paliv: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty přírodovědeckých fakult skupiny oborů geologické vědy*. SNTL. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- [2] *Multimediální atlas hornin: Kaustobiolity* [online], [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: <http://atlas.horniny.sci.muni.cz/sedimentarni/kaustobiolit.html>
- [3] ROUBÍČEK, Václav a Jaroslav BUCHTELE. *Chemie uhlí a jeho využití*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1996. ISBN 80-707-8406-7.
- [4] *Geologická encyklopedie on-line* [online], [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?uhli>
- [5] LINTNEROVÁ, Otilia. *Geológia kaustobiolitov. Uhlie a uhľovodíky*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2009. ISBN 978-80-223-2623-0.
- [6] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. *Kotle a paliva* [online]. 19.3.2012 [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/teorie-a-schemata/8382-kotle-1-cast>
- [7] WEISS, Christian. *123RF* [online]. [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: https://www.123rf.com/photo_84347817_pieces-of-lignite-or-brown-coal-from-a-mine-in-germany-.html
- [8] *IndiaMART* [online]. [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/black-coal-fuel-14586421091.html>
- [9] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití: Využití uhlí* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2008 [cit. 2020-03-16]. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [10] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. *Kotle - 2.část* [online]. 2.4.2012 [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [11] KADRNOŽKA, Jaroslav a Ladislav OCHRANA. *Teplárenství*. Brno: CERM, 2001. ISBN 80-720-4222-X.
- [12] VILIMEC, Ladislav. *Stavba kotlů I*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0076-4.
- [13] *Parní kotle a spalovací zařízení: vysokošk. učebnice pro strojní fakulty*. 1. Praha: SNTL, 1975, 526 s. Řada strojírenské literatury.
- [14] ŠARBORT, Martin. *Kotle: přehled rozvoje výroby kotlů*. Brno: Alstom Power, 2000.
- [15] HEVESSY, Ján. *Technológia odsírenia v slovenských TE* [online]. [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: <https://technologie.estranky.sk/clanky/technologie-odsirenia-v-tepelných-elektrárnach.html>
- [16] IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. Praha: BEN - technická literatura, 2002. ISBN 80-730-0026-1.
- [17] SLEZÁK, P, O MÁNEK a P JULÍNEK. *Energie z biomasy VII: Vybrané možnosti snižování emisí SO₂ u stávajících uhelných zdrojů*. V Brně: Vysoké učení technické, 2007. ISBN 978-80-214-3542-1.
- [18] *Mokrý vápencová vypírka spalín* [online]. [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html

- [19] GALVÁNEK, Patrik. *Příprava syntetických ekvivalentů na bázi odpadů z energetiky*. Ostrava, 2016, 79 s. VŠB - Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta. Vedoucí práce Doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.
- [20] KALOUSOVÁ, H. *Vliv podmínek skladování na kvalitu klasických popílků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 84 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [21] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [22] KRATOCHVÍL, J. *Alternativní kameniva na bázi druhotných surovin z energetického průmyslu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 94 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [23] SOKOLÁŘ, Radomír a Martin NGUYEN. *Vlastnosti fluidních elektrarenských popílků s ohledem na jejich použitelnost ve výrobě pálených staviv* [online]. 31.12.2018 [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektarenskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitelnost-ve-vyrobe-palenych-staviv>
- [24] *Rentgenové spektrometry* [online]. [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php>
- [25] KLAPKA, M. *Analýza procesu mletí slínekových minerálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2017. 48 s. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

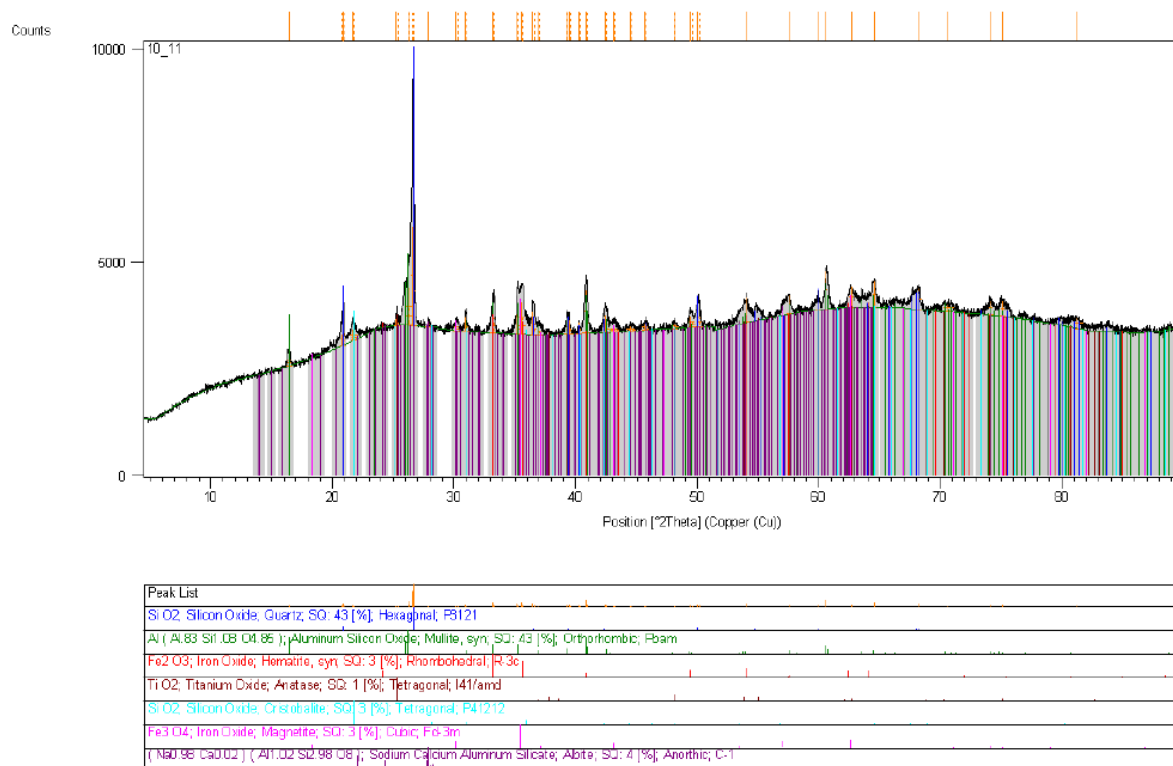
7 PRÍLOHY



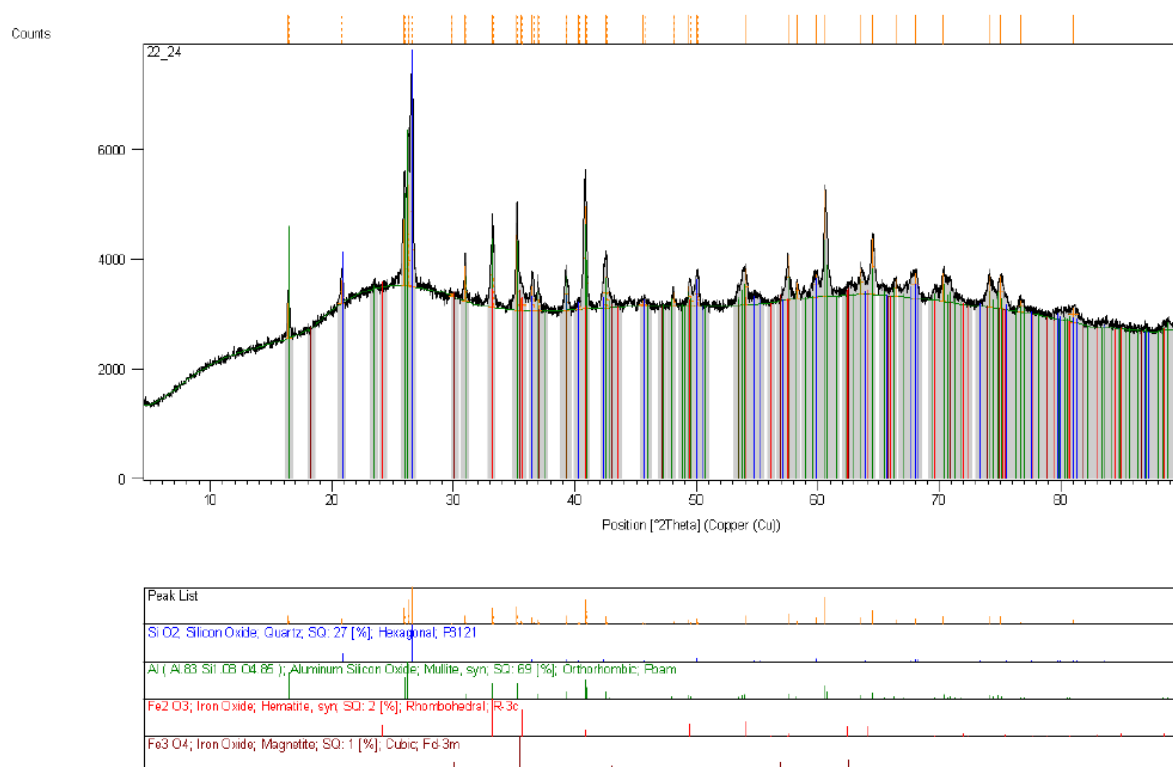
Obrázok 28: Difraktogram vzorku z hĺbky 0 – 1 m



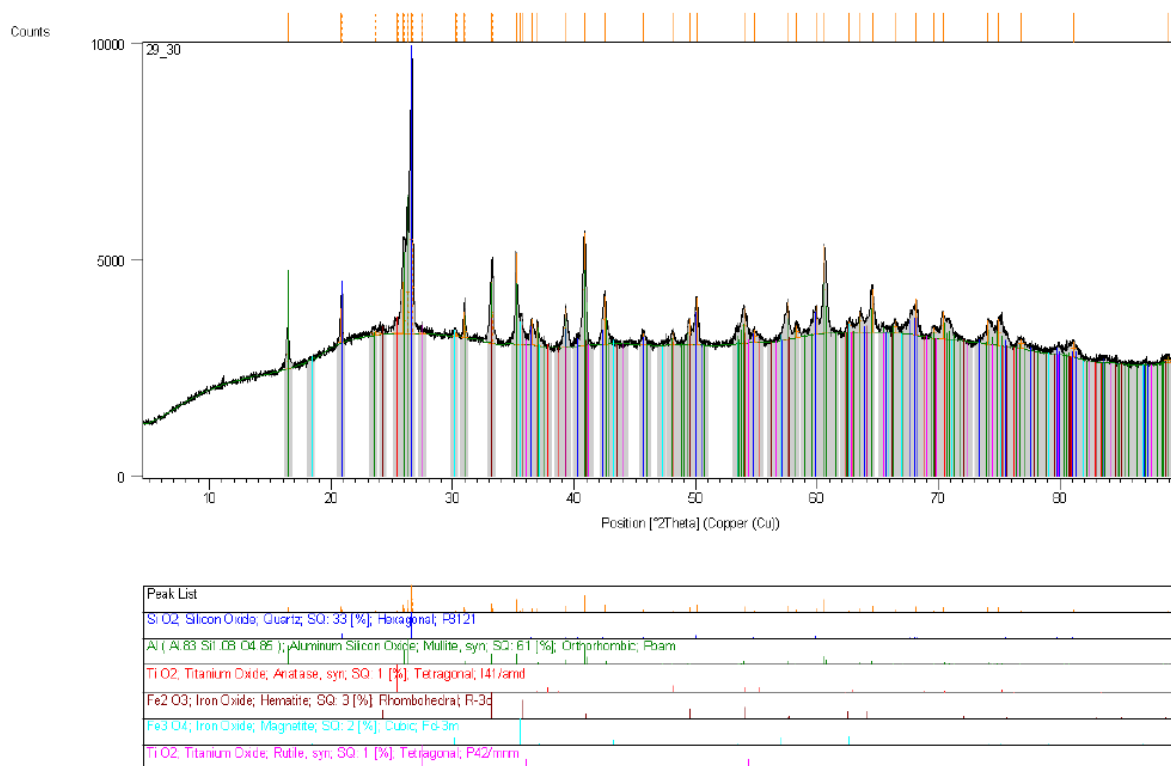
Obrázok 29: Difraktogram vzorku z hĺbky 4 – 5 m



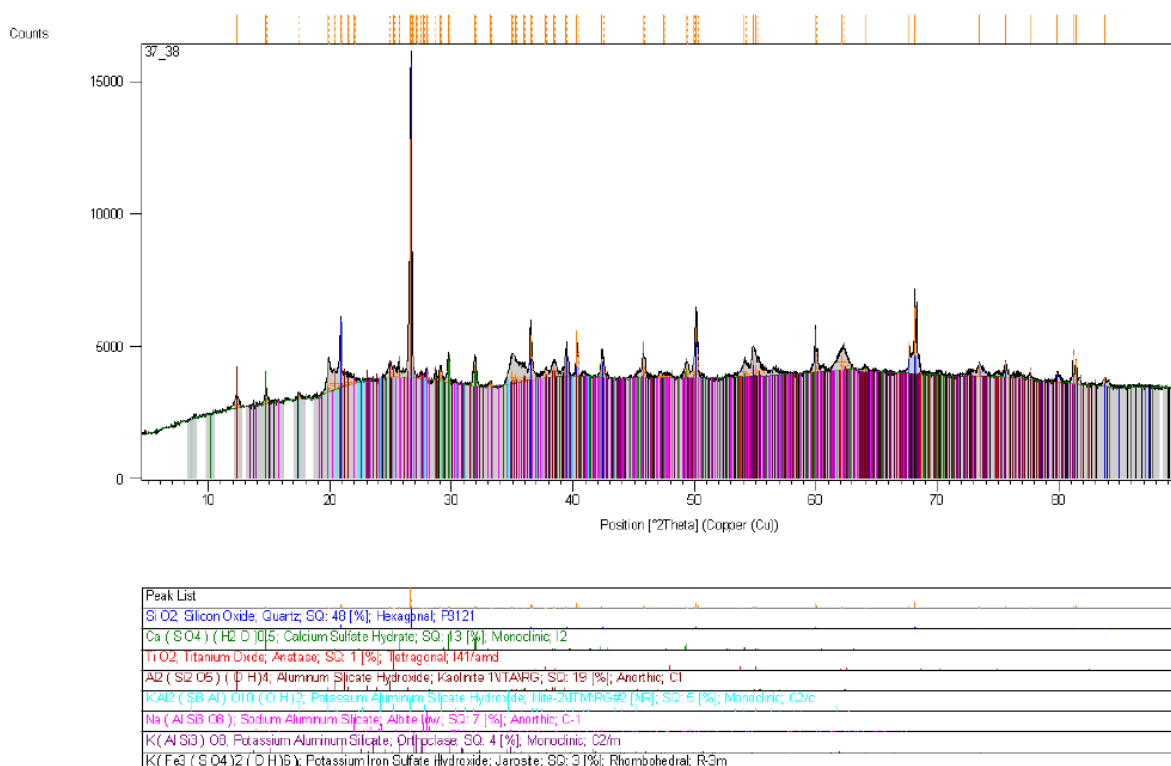
Obrázok 30: Difraktogram vzorku z hĺbky 10 – 11 m



Obrázok 31: Difraktogram vzorku z hĺbky 22 – 24 m



Obrázok 32: Difraktogram vzorku z hĺbky 29 – 30 m



Obrázok 33: Difraktogram vzorku z hĺbky 37 – 38 m